JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 62.

LEIPZIG, 1900.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des zweiundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(31. Juli 1900.)

Seite

J. Kondakow und E. Lutschinin: Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe. (Dritte Abhandlung) . . 1

Fr. Russig: Ueber die Ortho-Carbonsäuren des α- und β-Hydronaphtochinons und einige Derivate derselben 30

Adolf Jolles: Beiträge zur Kenntniss der Purinbasen (1. Mittheilung) 61

F. Krafft: Ueber Configuration und Systematik der aliphatischen Verbindungen 75

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität zu Heidelberg.

2. Zur Reduktion der aromatischen Aldazine (Synthese der Benzylhydrazine: $RCH_2.NH.NH_2$) von Th. Curtius 83

Adolf Claus, gestorben am 4. Mai 1900, von G. N. Vis . 127

Nachschrift (E. v. Meyer) 134

H. Walbaum: Ueber das Vorkommen von Methylanthranilsäure-Methylester im Mandarinenöl 135

W. Vaubel: Ueber das Verhältniss zwischen Reactionsvermögen und Concentration der Schwefelsäure 141

Viertes, fünftes und sechstes Heft.

(4. October 1900.)

Seite

E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Analogie von O, N und C in analoger Bindung 145

Iw. Kondakow: Ueber das anormale Verhalten der Poly-Haloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge . . . 166

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren von Th. Curtius (XVII.—XIX. Abhandlung.)

43. Th. Curtius und H. Clemm: Synthese des 1,3-Diaminopropans und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure bezw. Korksäure 189

44. W. Steller: Synthese des 1,8-Diaminooctans aus dem Azid der Sebacinsäure 212

45. Th. Curtius und A. Hesse: Synthese des 1,2,3-Triaminopropans aus Tricarballylsäure 232

L. Marchlewski und C. A. Schunck: Zur Kenntniss des Chlorophylls 247

H. Decker: Zur Constitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen 266

G. Gustavson: Ueber die Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen 270

Siebentes Heft.

(19. October 1900.)

G. Gustavson: Ueber die Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen 273

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytseff zu Kasan.

79. St. Maksimowitsch: Ueber den fünfatomigen Alkohol aus Methyldiallylcarbinol 295

80. Ar. Pocrowsky: Ueber β-Methyläthyläthylenmilchsäure und β-Methyläthylacrylsäure 301

81. S. Talanzeff: Ueber die Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure 306

Seite

J. Formánek: Der Farbstoff der rothen Rübe und sein Absorptionsspectrum 310

P. Petrenko-Kritschenko: Zur Frage über die Configuration der fetten Verbindungen 315

Achtes Heft.

(8. November 1900.)

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile 321

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

82. Alex. Kasansky: Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure und ihre Acetylverbindung 363

Neuntes und zehntes Heft.

(30. November 1900.)

J. Troeger und E. Ewers: Ueber arrylthiosulfonsaure und arrylsulfinsaure Diazosalze 369

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. (5. Mittheilung) . . 430

O. Hesse: Nachschrift zu obiger Abhandlung 477

Elftes Heft.

(14. December 1900.)

Fr. Steppes: Ueber p- und o-Toluidoessigsäure und α-p- und α-o-Toluidopropionsäure (aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München 481

Joh. Pinnow: Ueber zwei Dinitromethyl-p-toluidine (z. Th. in Gemeinschaft mit Rich. Mayer) 505

K. Stephan: Ueber süsses Pomeranzenschalenöl 523

C. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck 536

G. Ponzio: Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxime 543

Zwölftes Heft.

(30. December 1900.)

Seite

B. Schmid: Ueber die Condensation der α-Benzylzimmtsäure (Benzylidenhydrozimmtsäure) zu α-Benzylidenhydrindon. (Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München) 545

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLII. H. Mehner: Zur Kenntniss der o- und p-Chlorphenylessigsäure 554

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

83. E. Ljubarsky: Ueber den Kohlenwasserstoff C_8H_{10} aus Allyldimethylcarbinol 567

Berichtigungen zu Band 62 577

Register 578

Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe;

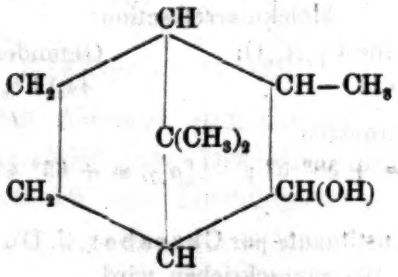
von

I. Kondakow und E. Lutschinin.

(Aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.)

(Dritte Abhandlung.)

In unserer vorhergehenden Abhandlung[1]) wurden Ergebnisse mitgetheilt, welche völlig die von Kondakow[2]) vor mehreren Jahren ausgesprochene Voraussetzung bestätigen, dass das Carvomenthol ähnlich dem Menthomenthol unter Einwirkung von Haloïdwasserstoffsäuren und Phosphorhaloïdverbindungen anstatt secundäre, tertiäre Derivate geben wird.[3]) Dann war weiter angeführt worden, dass dieser Gesetzmässigkeit sich alle secundäre hydroaromatische Alkohole unterordnen werden, dabei nicht nur die gesättigten, sondern wahrscheinlich auch die ungesättigten, welche die Atomgruppirung —CHR—C(OH) haben, d. h. solche Alkohole, bei welchen neben der secundären Alkoholgruppe sich die Methylengruppe befindet, in der ein Wasserstoffatom durch irgend ein Radical ersetzt ist. Auf Grund dieser Folgerung war zu erwarten, dass der Fenchylalkohol, wenn der ihm von Wallach zugeschriebene Bau richtig ist,



,

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 257. [2]) Ber. 28, 1618.

[3]) Von Kondakow wurde niemals an irgend einer Stelle Aehnliches gesagt, wie es ihm unrichtiger Weise in „Les Huiles essentielles

sich ähnlich dem Menthomenthol und Carvomenthol isomerisiren muss, daher müsste das von Wallach erhaltene Fenchylchlorid und das Chlorwasserstofffenchen, ebenso auch ihre anderen ähnlichen Haloïdderivate gleich sein und dem tertiären Fenchylalkohol entsprechen.

In unserer gegenwärtigen Abhandlung geben wir für diese Folgerung die Bestätigung.

Durch die Untersuchungen von Landolph[1]), Wallach und Hartmann[2]), Bouchardat und Tardy[3]) und anderen ist festgestellt, dass das in zwei optisch activen Isomeren (rechts und links) bekannte Fenchon bei der Reduktion zwei Alkohole giebt, das erste einen linksdrehenden, das zweite linke einen rechtsdrehenden.

In unserer gegenwärtigen Mittheilung werden wir über das r-Fenchon, den D-l-Fenchylalkohol und seine Derivate sprechen.

Das r-Keton wurde von uns aus dem Fenchelöl erhalten. Zu diesem Zweck wurde die aus diesem Oel bei 190°—195° siedende und von Schimmel bezogene Fraction nach der von Wallach[4]) für die Bereitung des l-Fenchons angegebenen Vorschrift mit Salpetersäure oxydirt. Unser Fenchon hatte nicht immer die gleichen Eigenschaften, so hatten wir ein Präparat vom Siedep. 194° bei 762 Mm. und 77°—79° bei 15 Mm. mit dem Gefrierpunkt 6°.

Das Brechungsvermögen betrug

$$n_D = 1{,}46237.$$

Das spec. Gew. war bei

$$d\,\frac{21^\circ}{21^\circ} = 0{,}9467; \qquad d\,\frac{21^\circ}{4^\circ} = 0{,}9449.$$

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
44,11	44,17 %.

Das Drehungsvermögen

$$\alpha_D = +\,58^\circ\,37'; \qquad [\alpha]_D = +\,63^\circ\,47'.$$

---

et leurs principaux constituants par Charabot, J. Dupont et L. Pillet," Paris 1899, S. 133 u. 160 zugeschrieben wird.

[1]) Compt rend. 81, 97.

[2]) Ann. Chem. 259, 330; 263, 129.

[3]) Compt. rend. 122, 198. [4]) Ann. Chem. 272, 102.

Das andere Fenchon siedete bei 191°—192° und 69°—70° bei 11 Mm.

Das Brechungsvermögen betrug

$$n_D = 1{,}46316.$$

Das spec. Gew. war

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}9464; \qquad d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}9448.$$

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
44,11	44,26.

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = +\,59^\circ\,14'; \qquad [\alpha]_{D\,20^\circ} = +\,62^\circ\,31'; \qquad [\alpha]_{D\,20^\circ/4^\circ} = +\,62^\circ\,41'.$$

Aus dem Fenchon von oben beschriebenen Eigenschaften wurde der Fenchylalkohol nach Wallach's[1]) Vorschrift durch Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt. Das Reduktionsprodukt wurde nach Abdestilliren des Alkohols mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dieser Reinigung siedet der Alkohol constant bei einem Grad und erstarrt fast ganz zu einer krystallinischen Masse.

Der geringe beigemengte flüssige Theil wurde von den Krystallen durch die Wasserluftpumpe abgesogen und die Krystalle zwischen Thonplatten getrocknet. Der gut gereinigte Fenchylalkohol schmilzt bei 45° wie bei Wallach[2]), Gardner-Cockburn[3]), Bertram und Helle.[4]) In den meisten Fällen schmilzt er bei 43°—45°.

Der Siedepunkt des Alkohols vom Schmelzpunkt 45° liegt bei 201°—201,5° bei 764 Mm.

Das Drehungsvermögen beträgt in alkoholischer Lösung:

$$\alpha_D = -\,21'; \qquad [\alpha]_D = -\,13^\circ\,50'.$$

$$l = 1\text{ Dcm.}; \qquad p = 3{,}16\,\%; \qquad d = 0{,}7973; \qquad s = 1{,}7045.$$

$$d\text{ (Alkohol)} = 52{,}1483; \qquad t = 20^\circ.$$

Ein anderer Alkohol vom Schmelzpunkt 43°—45° und dem Siedepunkt 200° bei 764 Mm. hatte in alkoholischer Lösung 1:10 bei 19° das Drehungsvermögen

$$\alpha_D = -\,35'; \qquad [\alpha]_D = -\,7^\circ\,59'.$$

---

[1]) Ann. Chem. 263, 143. [2]) Das. 263, 143.
[3]) Centralbl. d. Chem. 1898, II, 575; Journ. chem. soc. 73 (1898) 276.
[4]) Dies. Journ. [2] 61, 295.

In folgender Tabelle sind die Eigenschaften des von verschiedenen Forschern dargestellten Fenchylalkohols angeführt.

	Wallach	Gardner u. Cockburn	Bertram u. Helle	Kondakow u. Lutschinin
Schmelzpunkt	45°	45°	45°	45°, 42°—43°
Spec. Gew.	0,973 (50°)	—	—	—
Drehungsvermögen	−10° 35′	−13° 38′	−10° 91′	−13° 50′; −7° 59′
Siedepunkt	201°	—	201°—202°	201°; 200°

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Angaben besonders für das Drehungsvermögen und auch den Schmelzpunkt des l-Fenchylalkohols von verschiedenen Forschern recht verschieden sind. Diese Verschiedenheiten hängen wahrscheinlich von der theilweisen Racemisation des Alkohols ab. Der Beweis dafür lässt sich aus der Arbeit Wallach's[1]) führen, in welcher er angiebt, dass ein Gemisch von rechten und linken Isomeren den Schmelzp. 33°—35° besitzt, dann auch aus unseren Arbeiten.

Ausser festem Fenchylalkohol wird bei der Reduktion des absolut reinen D-Fenchons, wie wir oben angegeben haben, wenn auch in geringer Menge, ein flüssiges Produkt erhalten. Das Gleiche beobachteten auch Bertram und Helle.[2]) Analoges ist auch aus den Arbeiten von Beckmann u. A. bekannt, die ebenfalls schwer krystallisirbare Produkte bei der Reduktion des Menthons und des Camphers erhielten.

Nach von uns gemachten Beobachtungen bilden sich bei der Reduktion des Fenchons nicht gleiche Mengen dieses flüssigen Körpers und für's erste lässt sich schwer sagen, was eigentlich die Bildung dieser, der Krystallisation hinderlichen flüssigen Beimengung bewirkt. Der flüssige Theil, den wir während unserer Arbeit bei der kilogrammweisen Bereitung des Fenchylalkohols sammelten, betrug nur einige Gramm. Er siedet bei 199° bei 763 Mm. und erstarrt bei der Abkühlung vollständig; beim Stehen zerfliessen die Krystalle allmählich wieder.

---

[1]) Ann. Chem. 272, 106.

[2]) Dies. Journ. [2] 61, 291.

Das spec. Gew. dieser Substanz betrug bei

$$d\,\frac{18^0}{18^0} = 0{,}9577; \qquad d\,\frac{18^0}{4^0} = 0{,}9565.$$

Das Brechungsvermögen war

$$n_D = 1{,}476151.$$

Molekularrefraction:

Berechnet:	Gefunden:
45,45	45,35; 45,41.

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = +\,1^0\,53'.$$

$$[\alpha]_{D_{18^0}} = +\,1^0\,57'; \qquad [\alpha]_{D_{18^0/4^0}} = +\,1^0\,58'.$$

Diese Eigenschaften bestätigen ganz unsere Voraussetzung von der partiellen Racemisation des D-l-Fenchylalkohols bei seiner Darstellung.

D-l-Fenchylchlorid.

Als wir mit dem D-l-Fenchylalkohol zu arbeiten begannen, waren nur wenige Derivate desselben bekannt. Gegenwärtig sind ausser dem von verschiedenen Forschern erhaltenen Fenchylchlorid noch Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Phtalsäure und andere Derivate, welche ihn als Alkohol charakterisiren, beschrieben.

Beim Bearbeiten des D-l-Fenchylalkohols mit Phosphorpentachlorid in Petroläther- oder Chloroformlösung erhielt zuerst Wallach[1]) das Fenchylchlorid, später wurde es von Gardner-Cockburn[2]), Bertram-Helle[3]) erhalten. Alle diese Untersucher bereiteten es mit Hülfe von Phosphorpentachlorid.

Für unsere Zwecke stellten wir es nur nach dem Verfahren von Wallach oder mit Hülfe starker Salzsäure beim Erwärmen oder auch beim Behandeln des Fenchylalkohols mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur dar.

Fenchylchlorid nach Wallach.

Dieses Chlorid stellten wir mit Phosphorpentachlorid unter gleichen Bedingungen dar, wie Kondakow[4]) das Methomen-

[1]) Ann. Chem. 263, 149; 302, 372.
[2]) Centr. Chem. 1898, I, 575.
[3]) Dies. Journ. [2] 61, 295. [4]) Ber. 28, 1651.

thylchlorid bereitete. Das dabei erhaltene Produkt war nicht einheitlich und siedete in grossen Intervallen. So destillirte das Chlorid einer Bereitung unter 12 Mm. Druck bei 45°—85°, ein anderes bei 14 Mm. bei 49°—83°, ein drittes bei 14 Mm. bei 54°—85°. (Die Hauptmenge geht zwischen 70°—85° über.) Wir hatten daher kein constant bei 14 Mm. bei 84° bis 86° siedendes Chlorid wie Wallach. Dann konnten wir dabei kein Mal Bildung von Phosphoräther beobachten, wie sie Wallach erwähnt.

Diese ungünstigen Ergebnisse der Bereitung des Chlorids nach Wallach hängen gar nicht von dem beigemengten Phosphoräther ab, wohl aber davon, dass ein Theil des Chlorids in Fenchen übergeht. Deswegen ist auch das specifische Gewicht des Fenchylchlorids stets niedriger als das specifische Gewicht des reinen Chlorids. Der Chlorgehalt ist nach den Bestimmungen von Wallach[1]) bedeutend niedriger (17,55%; 17,32%) als im Fenchylchlorid (20,55%). Das Brechungsvermögen liegt auch in der Mitte zwischen Fenchen und dem Fenchylchlorid. Zur Illustration des Gesagten führen wir die Eigenschaften eines bei 72°—85° bei 14 Mm. siedenden Fenchylchlorids an.

Specifisches Gewicht:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}9284; \qquad d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}9268.$$

Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -15^\circ\,16'; \qquad [\alpha]_{D_{20^\circ}} = -16^\circ\,27'; \qquad [\alpha]_{D_{20^\circ/4^\circ}} = -16^\circ\,28'.$$

Diese Erwägungen wurden durch präcise Versuche bestätigt. So wurde durch fractionirte Destillation eines nach Wallach's Vorschrift erhaltenen Fenchylchlorids, theils bei vermindertem, theils bei gewöhnlichem Druck eine Fraction gewonnen, die bei 155°—165° unter 763 Mm. siedete.

Auf Grund der angeführten Thatsachen glauben wir, dass weder Wallach noch Gardner und Cockburn, auch nicht Bertram und Helle reines Fenchylchlorid hatten.

In Bezug auf das mit Phosphorpentachlorid bereitete Fenchylchlorid ist ausserdem noch seine leichte Zersetzlichkeit zu berücksichtigen, auf welche seiner Zeit Wallach hinwies.

---

[1]) Ann. Chem. 263, 148.

Was die Unbeständigkeit des Drehungsvermögens anbelangt, welche Wallach beobachtete, so können wir sie bei reinen Präparaten nicht bestätigen, obgleich wir unter denselben Verhältnissen arbeiteten wie er.

Diese Unbeständigkeit kann vielleicht von einer Beimengung, z. B. im Kohlenwasserstoff, oder von den Eigenschaften des angewandten Alkohols oder auch von Beimengungen im Fenchylchlorid abhängen.

Nachdem wir uns durch oben angeführte Versuche von der geringen Anwendbarkeit des Wallach'schen Verfahrens zur Gewinnung des Fenchylchlorids überzeugt hatten, versuchten wir es durch Einwirkung von Salzsäure bei verschiedener Temperatur zu erhalten.

Beim längerem Stehen des Fenchylalkohols mit bei -20^0 gesättigter Salzsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur geht nur ein Theil in das Chlorid über, in letzterem kann der zurückgebliebene Fenchylalkohol leicht an seinem eigenthümlichen Geruch erkannt werden.

Zur völligen Ueberführung des unzersetzt gebliebenen Alkohols in das Chlorid wurde es nochmals auf dem Wasserbade mit Salzsäure von angegebener Stärke im Verlauf von 20 Stunden bis zum Verschwinden des Geruches erwärmt.

Das so erhaltene Chlorid siedet bei 15 Mm. bei 79^0—83^0 mit Ausnahme eines sehr geringen bei 82^0—105^0 siedenden Antheils.

Die Bestimmung der Eigenschaften der Fraction 79^0—83^0 ergab Folgendes:

Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}9852; \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}9835.$$

Das Brechungsvermögen betrug

$$n_D = 1{,}47566.$$

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 48,87	49,35 (20^0).

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -26^0; \qquad [\alpha]_{D_{20^0/20^0}} = -26^0\ 23'; \qquad [\alpha]_{D_{20/4^0}} = -26^0\ 26'.$$

Obgleich auch das nach dieser Weise bereitete Fenchylchlorid Beimengungen enthält, so kann man durch fractionirte

Destillation das Chlorid viel leichter rein erhalten, als das Fenchylchlorid nach Wallach.

Nachdem wir uns durch den angeführten Versuch überzeugt hatten, dass das Erwärmen die Bildung von Nebenprodukten begünstigt, so war es selbstverständlich kaum zu erwarten, bei noch höherer Temperatur ein reines Chlorid zu erhalten. Ungeachtet dessen haben wir, um die Beziehung, welche die Temperaturbedingungen auf die Bildung der Isomeren des Chlorids und besonders auch des tertiären Chlorids haben, aufzuklären, es durch Erhitzen des D-l-Fenchylalkohols mit Salzsäure von angeführter Stärke bei 150° im Verlauf von 5 Stunden bereitet. Aus 40,0 Grm. des Alkohols wurden 45,0 Grm. Chlorid erhalten.

Der Siedepunkt dieses Chlorids war unbeständig, bei 12 Mm. wurden aus ihm zwei Fractionen abdestillirt, eine vom Siedepunkt 79°—83° und eine andere 95°—110°, ausserdem eine sehr geringe Menge Zwischenfraction.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der ersten Fraction ergab:

$$d\,\frac{18^0}{18^0} = 1{,}0033; \qquad d\,\frac{18^0}{4^0} = 1{,}0021.$$

Das Brechungsvermögen war

$$n_D = 1{,}48702.$$

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 48,87	49,49 (18°)
„ Traube u. Brühl 49,87	49,54 $\left(\frac{18^0}{4^0}\right)$.

Das Drehungsvermögen gab:

$$\alpha_D = -16^0\ 53'.$$
$$[\alpha]_D = -16^0\ 51'.$$

Chlorbestimmung der Fraction 95°—110°:

0,5985 Grm. Substanz gaben 0,7866 Grm. Chlorsilber.

Berechnet für $C_{10}H_{18}Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 33,65	32,49 %.

Von dem hochsiedenden Antheil wird bei dieser Bearbeitung mehr erhalten als bei der vorhergehenden; wie die Analyse zeigt, besteht er aus dem Dichlorid.

Die Bildung dieses letzteren weist auf den scheinbaren Zerfall der im Fenchylchlorid angenommenen Diagonalbindung

hin, unter Bildung von meta- oder ortho-Hexahydrocymolderivaten. Auf die Möglichkeit einer solchen Spaltung wiesen wir beiläufig in unserer vorhergegangenen Mitteilung hin und gedenken uns eingehender mit der Untersuchung einer derartigen Spaltung in unseren weiteren Arbeiten zu beschäftigen.

Aus den angeführten Angaben über das nach verschiedenem Verfahren dargestellte Fenchylchlorid ist ersichtlich, dass es Beimengungen entweder von Fenchen oder von Dichlorid enthält. Nach unseren Beobachtungen wird ein reineres Fenchylchlorid beim Bearbeiten mit Salzsäure erhalten, da dabei das in kleinen Mengen erhaltene Dichlorid, wie wir schon oben angaben, leichter ausgeschieden werden kann.

Was die Konstitution solcher Chloride anlangt, und in welcher Menge das tertiäre und sekundäre Isomere im Fenchylchlorid enthalten ist, darüber werden weiter unten Angaben gemacht werden.

Fenchen aus Wallach's Fenchylchlorid.

Das Fenchen wurde von Wallach[1]) aus dem Fenchylchlorid durch Zerlegen mit Anilin oder Chinolin erhalten. Da das Anilin sich für diese Zwecke, weil es Fenchylchorid bildet, wenig tauglich erwies, zog es Wallach vor, Chinolin anzuwenden. Gardner und Cockburn[2]) stellten das Fenchen aus dem Chlorid durch Bearbeiten mit Anilin, Bertram und Helle mit Chinolin[3]) dar.

Dann wurde derselbe Kohlenwasserstoff nach der Vorschrift von Wallach durch Erwärmen des Fenchylalkohols mit pyroschwefelsaurem Kalium oder Phosphorsäureanhydrid und nach Bertram und Helle aus dem Isofenchylalkohol durch Abspalten von Wasser mittelst Zinkchlorid dargestellt. Die Bemerkung von Bertram und Helle, dass nicht diese Körper, auch nicht Zinkchlorid sich für die Darstellung des Fenchens eignen, halten wir für ganz richtig, weil sie die allgemeinbekannte Eigenschaft besitzen, sekundäre Reactionen hervorzurufen, darauf haben wir schon in der vorhergehenden Mit-

---

[1]) Ann. Chem. **263**, 149; **302**, 376.
[2]) Journ. chem. soc. **73**, 276 (1898).
[3]) Dies. Journ. [2] **61**, 294.

theilung[1]) hingewiesen; wir hatten bis auf das Weitere diese Ausführung von Wallach keinem Vergleichsversuch unterworfen.

Das Fenchen stellten wir uns sowohl aus dem Fenchylchlorid nach der Vorschrift von Wallach, als auch aus dem von uns mittelst Salzsäure gewonnenen Chlorid dar. Zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs wandten wir, wie früher, alkoholische Kalilauge an, indem wir mit ihr das Chlorid entweder auf dem Wasserbade oder bei 150°, wie wir es beim Carvomenthol beschrieben haben, erwärmten.

Beim Bearbeiten des nach dem Verfahren von Wallach dargestellten Chlorids auf dem Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge im Verlauf von 8 Stunden erhielten wir zwei Produkte; das eine, chlorfreie, siedete bei 154°—158° bei 767 Mm. und stellt das Fenchen vor, das andere enthielt noch Chlor[2]). Der Kohlenwasserstoff (Fenchen) ist seinem Geruch nach eher dem Pinen als dem Camphen ähnlich und daher die Bemerkung Bertram's und Helle's: „diese beiden Körper sind im Geruch einander ähnlich" nicht genau richtig.

Dieser Kohlenwasserstoff hat folgende Eigenschaften:

Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}8668; \qquad d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}8654.$$

Das Drehungsvermögen betrug:

$$\alpha_D = -21^\circ 41'; \qquad [\alpha]_{D_{20^\circ}} = -25^\circ; \qquad [\alpha]_{D_{20^\circ/4^\circ}} = -25^\circ 3'.$$

Brechungsvermögen $n_D = 1{,}46890$ (20°).

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ ⊧:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 43,54.	43,68 (20°); 43,74 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

Das andere Reactionsprodukt, welches mit diesem Kohlenwasserstoff zusammen erhalten wird, enthält, wie gesagt, Chlor, aus ihm kann durch einfaches fractionirtes Destilliren unter gewöhnlichem Druck das Zerlegungsprodukt des Fenchylchlorids abgeschieden werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 477 flg.

[2]) Ein Theil des Fenchylchlorids kann wie beim Bornylchlorid und beim Chlorwasserstoffkamphen verseift werden und Fenchylalkohol geben.

Dieses Chlorprodukt stellt prismatische Krystalle vor, die bei 78°—79° schmelzen.

Die Krystalle haben den Geruch nach Bornylchlorid, sind sehr flüchtig, lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther; mit feuchtem Silberoxyd reagiren sie nicht. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 79° bis 80°.

Die Chlorbestimmung dieses krystallinischen Körpers ergab Folgendes:

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Cl = 20,55	19,46 %.

Folglich ist dieser krystallinische Körper seiner Zusammensetzung nach ein dem Fenchylalkohol entsprechendes Chloranhydrid und erinnert durch seine äussere Form und seine Eigenschaft, an Glas zu haften, an das Bornylchlorid. Wie wir aus dem Weiteren ersehen werden, ist sowohl dieser Körper wie auch das Bornylchlorid, wie es scheint, ein sekundäres Chlorid. Was die Menge dieses Chlorids anlangt, so beträgt sie annähernd den zwanzigsten Theil des zum Zerlegen gebrauchten Chlorids.

Zum Vergleich der Beziehung des Fenchylchlorids, bereitet durch Einwirkung von Salzsäure und des oben beschriebenen Chlorids, zur alkoholischen Kalilauge wurde das erste genau ebenso, wie oben beschrieben, behandelt. Bei dieser Bearbeitung wurden aus ihm genau dieselben zwei Produkte wie früher erhalten, d. h. Fenchen vom Siedepunkt 154°—158° und Fenchylchlorid, welches ebenso krystallinisch war, wie das eben angegebene Chlorid. Die Krystallisation wird sehr von den Beimengungen beeinflusst, besonders stark wirken auf sie die Beimengungen des Fenchylalkohols ein. Der Unterschied besteht darin, dass dabei Fenchen in viel geringerer Menge erhalten wird als dort; es bleibt mehr unzersetztes Chlorid zurück.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Zerlegungsprodukte des Fenchylchlorids, welches aus dem Fenchylalkohol mit Salzsäure durch Erwärmen auf 150° gewonnen wurde und bei 14 Mm. zwischen 79°—84° siedete, aufzuklären, wurde das Chlorid mit alkoholischer Kalilauge 5 Stunden lang in eingeschmolzener Röhre auf 150° erwärmt.

Das Reactionsprodukt erwies sich als reines Fenchen, welches sich etwas durch seinen Geruch und durch einige andere Eigenschaften von oben beschriebenem Fenchen unterschied; dieses Fenchen siedet bei 147°—156° (der Hauptantheil geht bei 152° über).

Das spec. Gewicht beträgt:

$$d\,\frac{19^0}{19^0} = 0{,}8496; \qquad d\,\frac{19^0}{4^0} = 0{,}8488.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1{,}45809.$$

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:	
Nach Conrady's Zahlen 43,54.	43,69 (19°)	43,71 $\left(\frac{19^0}{4^0}\right)$.

Das Drehungsvermögen betrug:

$$\alpha_D = -7^0\ 11'; \qquad [\alpha]_D = -8^0\ 18' \left(\frac{19^0}{4^0}\right).$$

Alles oben über das Fenchylchlorid Gesagte in Betracht ziehend, sehen wir, dass es nicht, wie man früher annahm, aus einem, sondern aus einem Gemisch wenigstens zweier Chloride besteht; eins zerlegt sich leichter durch alkoholische Kalilauge, das andere schwerer, das erstere ist wahrscheinlich flüssig, das zweite fest. Diese verschiedenen Eigenschaften der Chloride und ihr ungleiches Verhalten zur alkoholischen Kalilauge kann abhängen, entweder von ihrer chemischen Isomerie, oder von ihrer Stereoisomerie. Die uns zur Verfügung stehenden Ergebnisse nöthigen uns, sie für chemische Isomere zu halten.

Das beim Zerlegen des Chlorids erhaltene Fenchen ist ebenfalls nicht einheitlich und besteht aus einem Gemenge mindestens zweier Fenchene, welche sich in ihrem Siedepunkt, ihrem specifischen Gewicht und ihrem Drehungsvermögen unterscheiden. Die Eigenschaften des hochsiedenden Fenchens kommen den Eigenschaften des von Wallach, Gardner und Cockburn, Bertram und Helle erhaltenen Fenchens nahe, die Eigenschaften des niedriger siedenden Isomeren sind mehr oder weniger von ersteren verschieden.

Die Bildung mehrerer Fenchene aus dem Fenchylchlorid ist noch von keinem Forscher vermuthet und, wie es scheint, gar nicht zugelassen worden, obgleich einige Hinweise darauf bei Gardner und Cockburn sich finden. Das Fenchen,

welches von diesen Forschern erhalten worden ist, siedet zwischen 150°—160°. Eine der Fractionen hatte den Siedepunkt 150° bis 152°, diese wurde, wie es scheint, von Bertram und Helle, wenn man ihre Bemerkung: „der angegebene Siedepunkt 150°—152° ist zu niedrig" berücksichtigt, als zweifelhaft betrachtet.

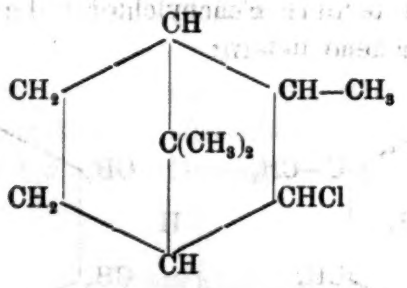
Oben angeführte Ergebnisse und die weiter unten ausgeführten Facta lassen keinen Zweifel mehr an der Existenz mehrerer Fenchene mit sogar niedrigerer Siedetemperatur als der oben angeführten.

Auf die oben angegebenen Daten über das Fenchylchlorid gestützt, lässt sich ihre Entstehung erklären.

Wie von uns für das Menthol und das Carvomenthol nachgewiesen, so entstehen auch aus dem Fenchylalkohol beim Bearbeiten mit Phosphorhaloidverbindungen und den Halogenwasserstoffsäuren neben den erwarteten sekundären noch tertiäre Verbindungen.

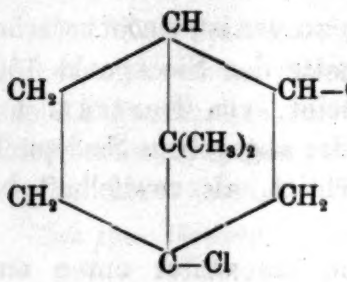
Solche Isomerisation kann, wie ersichtlich, entweder ganz oder theilweise eintreten, abhängig natürlich von verschiedenen Bedingungen, insbesondere von der Temperatur.

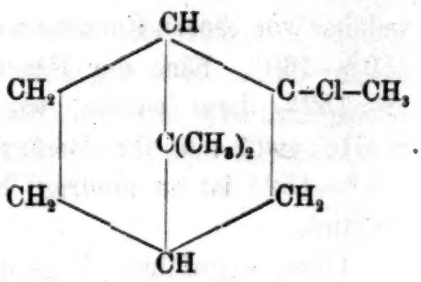
Aus dem Fenchylalkohol werden in der That zwei Chloride erhalten, ein sekundäres (I) und ein tertiäres; letzteres kann wiederum seinerseits einen zweifachen Bau haben. Mit Annahme der von Wallach für den Fenchylalkohol angegebenen Formel wird das entsprechende Chlorid folgende Constitution besitzen:



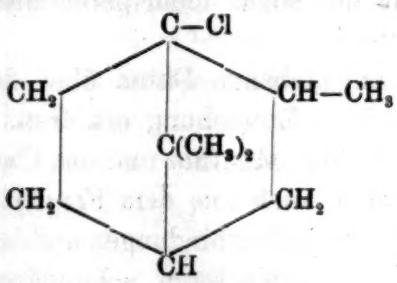
Das oben angeführte feste Fenchylchlorid wird wahrscheinlich auch einen solchen Bau haben.

Bei der Isomerisation des sekundären Chlorides können, durch das Fenchen gehend, aus ihm die zwei folgenden tertiären Chloride erhalten werden:

I. 

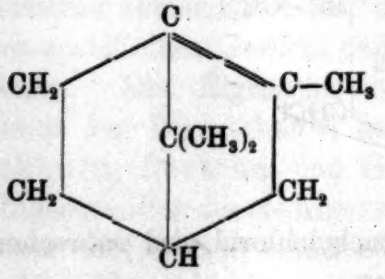
II. 

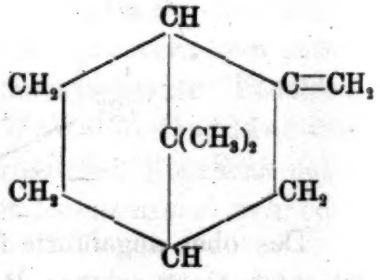
Das letztere kann noch ein drittes tertiäres Chlorid geben:



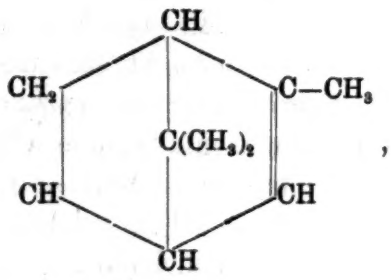
Das sogenannte Fenchylchlorid kann daher ein Gemisch aller vier möglichen Chloride darstellen oder ein Gemisch des sekundären mit drei tertiären sein, oder nur aus einem der tertiären bestehen. Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Voraussetzung, dass das Fenchylchlorid aus einem Gemisch des sekundären mit einem tertiären der Formel II besteht. Aus solchem Chloridgemisch kann beim Bearbeiten mit Laugen bei mässiger Temperatur der Chlorwasserstoff sich vornehmlich von tertiärem Chlorid[1]) abspalten und mehrere isomere Fenchene geben.

So kann das tertiäre Fenchylchlorid der Constitution II folgende drei Fenchene liefern:

I. 

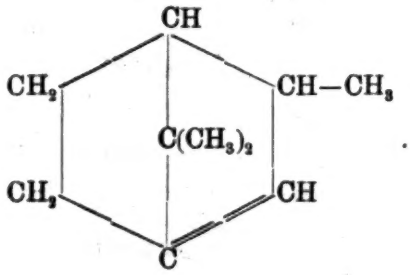
II. 

[1]) Dieser Anschauung sind auch andere Forscher, nur bedarf sie einer eingehenden Controlle, da diese Regelmässigkeit nicht durch alle bekannten Thatsachen bestätigt wird.

III. 

von denen das dritte sich auch beim Abspalten von Chlorwasserstoff aus dem sekundären Chlorid bilden kann, wie es Wallach annimmt.

Ausser diesen drei Fenchenen kann aus dem sekundären Chlorid noch ein viertes Fenchen gebildet werden:



Diese vier Fenchene können am wahrscheinlichsten beim Abspalten von Chlorwasserstoff aus dem sogenannten Fenchylchlorid erwartet werden. Zur Aufklärung der Richtung der Reaction, in welcher der Chlorwasserstoff abgespalten wird, und zur Feststellung der Constitution des Fenchens, welches wir aus dem Chlorid und auch aus dem Bromid erhalten haben, ebenso auch zum Vergleich desselben mit dem Fenchen von Wallach unternehmen wir jetzt die Oxydation desselben.

Gegenwärtig untersuchen wir die Beziehung des Fenchens zur Chlorwasserstoffsäure; dasselbe erscheint als ein Kohlenwasserstoff, der bei seiner Doppelbindung ein tertiäres Kohlenstoffatom besitzt.

Chlorwasserstofffenchen.

Aus den Untersuchungen Wallach's[1]) ist bekannt, dass das r- und l-Fenchen sich beim Bearbeiten mit Chlorwasserstoffessigsäure mit Chlorwasserstoff verbinden. Von den Eigen-

[1]) Ann. Chem. 302, 382.

schaften der Chloride, welche von Wallach nicht näher beschrieben wurden, ist nur bekannt, dass das aus dem r-Fenchen erhaltene „rohe" Chlorid das Drehungsvermögen $-7°$, das aus dem l-Fenchen erhaltene ebenfalls „rohe" Chlorid das von $-15°3'$ besitzt. Augenscheinlich hielt Wallach diese Chloride für sekundäre, identisch mit dem Fenchylchlorid aus dem Fenchylalkohol, da er sie mit „Fenchylchlorid" bezeichnet.

Das Chlorwasserstofffenchen wurde von uns durch Bearbeiten des Fenchen mit Chlorwasserstoffsäure, die bei $-20°$ gesättigt war, im Verlauf von 3 Stunden in eingeschmolzenen Röhren bei 120°—130° dargestellt.

Das für diese Zwecke benutzte Fenchen hatte folgende Eigenschaften: Siedep. 144,5°—155°.

Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_{D\,20°/4} = -31°\ 53'.$$

Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}45699.$$

Specifisches Gewicht:

$$d\,\frac{20°}{4°} = 0{,}8478.$$

Aus 15,0 Grm. dieses Fenchens wurden 18,0 Grm. Chlorwasserstofffenchen erhalten, welches bei 14 Mm. bei 79°—82° siedete.

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1{,}47478.$$

Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20°}{20°} = 0{,}9938; \qquad d\,\frac{20°}{4°} = 0{,}9921.$$

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 48,87	48,81 (20°); 48,89 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$.

Das Drehungsvermögen betrug:

$$\alpha_D = -22°\ 18'; \qquad [\alpha]_{D\,20°} = -22°\ 25'; \qquad [\alpha]_{D\,20°/4°} = -22°\ 28'.$$

Der Vergleich der Eigenschaften des Chlorwasserstofffenchens mit dem oben beschriebenen Fenchylchlorid verschiedener Darstellung, insbesondere mit dem reinsten, dargestellt aus dem Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure, zeigt im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit Ausnahme geringer Unterschiede. Da Chlorwasserstofffenchen auf Grund der bestehenden Gesetzmässig-

keit der Atomlagerung bei ungesättigten Verbindungen und auf Grund der Constitution des Fenchens, wenn nicht ausschliesslich, so doch vornehmlich tertiär sein kann, so sind zum Theil die oben ausgeführten Annahmen über die Bestandtheile des Fenchens, wonach dieses zum grössten Theile aus dem Isomeren mit tertiärem Kohlenstoff besteht, berechtigt.

Die Schlussfolgerung über die tertiäre Natur des Chlorwasserstofffenchens wird dadurch bestätigt, dass das Chlorid auch bei -20^0 nicht krystallisirt. Zweitens zerlegt es sich beim Bearbeiten auf dem Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge — wenn auch nicht ganz — zu Fenchen. Schliesslich ist auch sein Verhalten zum feuchten Silberoxyd zu erwähnen, dabei giebt es einen nach Schimmel riechenden Alkohol, der an das tertiäre Menthol erinnert und ganz verschieden vom Fenchylalkohol ist. Der Alkohol krystallisirt aus Aether in dünnen, langen, seideglänzenden Nadeln. Nach dem Reinigen durch Sublimation schmilzt er bei 65^0, d. h. etwas höher als der „Isofenchylalkohol" von Bertram und Helle; gemäss den angeführten Angaben ist er zweifellos mit Bertram's und Helle's „Isofenchylalkohol" identisch. Von den Derivaten dieses Alkohols ist für das Erste der Essigester dargestellt worden und zwar auf andere Weise als von Bertram und Helle.

Zur Vervollständigung oben angeführter Angaben über das Fenchen war es interessant, die Eigenschaften des aus dem Chlorwasserstofffenchen zurückerhaltenen Fenchens kennen zu lernen. Zu diesem Zweck versuchten wir den Chlorwasserstoff zuerst bei 100^0 mit alkoholischer Kalilauge abzuspalten; da dieses uns nicht vollständig gelang, so führten wir es bei 150^0 aus, wobei aus 15,0 Grm. des Chlorwasserstofffenchens 12,0 Grm. Kohlenwasserstoff erhalten wurden.

Die Eigenschaften dieses Fenchens sind folgende:

Es siedet von 144^0—155^0 bei 755 Mm.

Specifisches Gewicht:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}8467; \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}8453.$$

Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}45559.$$

Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ $\vdash$:	Gefunden:
43,54	43,62 (20^0).

Das Drehungsvermögen beträgt:

$$\alpha_D = -13^0\ 54'; \quad [\alpha]_D = -16^0\ 25'.$$

Dieses sind die Ergebnisse über das Chlorwasserstofffenchen. Wir gelangen zur Folgerung, dass das Fenchylchlorid aus dem D-l-Fenchylalkohol aus einem Gemisch wenigstens zweier Chloride besteht, von welchen das eine flüssige mit dem Chlorwasserstofffenchen identisch ist, also wahrscheinlich dem tertiären Fenchylalkohol entspricht; das andere ist fest und entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach dem Fenchylalkohol, d. h. es stellt ein Derivat des sekundären Alkohols vor.

Ein Gemisch dieser Chloride, d. h. des vorausgesetzten sekundären[1]) mit vorherrschendem tertiären giebt beim Abspalten von Chlorwasserstoff ein Gemisch von Fenchenen, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Der eine dieser Kohlenwasserstoffe mit niederem Siedepunkt wird auch beim Zerlegen des Chlorwasserstofffenchens erhalten, d. h. es bildet sich zum grössten Theil aus dem tertiären Chlorid, das andere Fenchen entsteht aus dem sekundären.

Diese Folgerung wird noch anschaulicher durch die von uns ausgeführten Untersuchungen der Brom- und Jodanhydrine des Fenchylalkohols bestätigt, dieselben wurden bis jetzt von Niemandem erhalten.

Fenchylbromid.

Auf Grund des allgemein bekannten Verhaltens der Brom- und Jodwasserstoffsäure zu den Alkoholen der Fettreihe und insbesondere auch der hydroaromatischen Reihe zum Menthol und Carvomenthol war zu erwarten, dass die Bromide und Jodide viel leichter und bei niedrigerer Temperatur zu erhalten sein würden, als die Chloride. Diese Annahme bestätigte sich völlig. Zuerst werden wir das Bromid und in der Folge auch das Jodid beschreiben. Der D-l-Fenchylalkohol wurde mit bei -20^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure aufbewahrt, wobei sich alles in das Bromid umwandelte. Aus 32,0 Grm. Alkohol wurden 47,0 Grm. Bromid gewonnen. Bei 10 Mm. geht das ganze Bromid zwischen 90^0—97^0 über. Der im Destillirkolben zurückgebliebene Rest (ungefähr 1 Grm.) krystallisirte beim

[1]) wenn sie nicht stereoisomer sind.

Erkalten. Bei wiederholter Destillation des ersten Antheiles ging er bei 11 Mm. bei 92°—96° über. Das Bromid stellt eine ganz farblose dickliche Flüssigkeit mit dem Geruch nach Menthylbromid dar.

Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{19{,}5^0}{19{,}5^0} = 1{,}2368; \qquad d\,\frac{19{,}5^0}{4^0} = 1{,}2344.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1{,}49880.$$

Die Molekularrefraction betrug:

Berechnet für $C_{10}H_{17}Br$:	Gefunden:
51,80	51,45 (19,5°); 51,44 $\left(\frac{19{,}5^0}{4^0}\right)$.

Das Drehungsvermögen betrug:

$$\alpha_D = -53^0\ 26'; \qquad [\alpha]_{D19{,}5^0} = -43^0\ 17'.$$

Das krystallinische Produkt, welches im Kolben zurückgeblieben war, wurde vom flüssigen Theil getrennt, zwischen Thonplatten getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt, es schmilzt bei 49°.

Die Brombestimmung ergab Folgendes:

I. 0,0873 Grm. der Substanz gaben 0,1099 Grm. AgBr.
II. 0,3732 Grm. der Substanz gaben 0,4764 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{18}Br_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
Br	53,69	53,49	54,32 %.

Weil wir uns die Entstehung des Dibromids durch die Einwirkungsdauer des Bromwasserstoffs und die verhältnissmässig hohe Versuchstemperatur auf den Fenchylalkohol erklärten, so wiederholten wir diesen Versuch bei gewöhnlicher Temperatur und verfolgten den Verlauf der Reaktion, indem wir auf den Geruch des Fenchylalkohols prüften. Nach 9 Tagen wurde das erhaltene Bromid destillirt, es siedete unter 10 Mm. Druck bei 88°. Bei wiederholter Destillation bei 19 Mm. wurde es in zwei Fractionen getheilt, von welchen die grössere bei 101°—101,5° und eine kleinere bei 101,5—102° siedete.

Die Eigenschaften der ersten Fraction, Siedep. 101° bis 101,5°, waren:

Das specifische Gewicht:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 1{,}2190; \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 1{,}217.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}49768.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet auf $C_{10}H_{17}Br$:	Gefunden:
51,80	51,84 (20°); 51,92 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$.

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -56° 56'; \quad [\alpha]_{D\,20°/4°} = 46° 46'.$$

Die Eigenschaften der zweiten Fraction, Siedepunkt 101,5° bis 102°, waren:

Das specifische Gewicht:

$$d\,\frac{20°}{20°} = 1{,}2270; \quad d\,\frac{20°}{4°} = 1{,}2250.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}49871.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{17}Br$:	Gefunden:
51,80	51,88 (20°); 51,96 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$.

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -56° 49'; \quad [\alpha]_{D\,20°/4°} = -46° 18'.$$

Die Brombestimmung ergab Folgendes:

	Berechnet für $C_{10}H_{17}Br$:	Gefunden:
Br	36,86	36,43 %.

Der Vergleich beider Fractionen zeigt erstens ihre völlige Gleichheit, zweitens dass dabei unter dieser Bedingung kein Dibromid gebildet wird. Folglich wird bei solchem Bearbeiten des Fenchylalkohols mit Bromwasserstoffsäure ein reines Bromid gewonnen.

Fenchen aus Fenchylbromid.

Beim Abspalten des Chlorwasserstoffs vom Fenchylchlorid wurden, wie oben gesagt, zwei Fenchene erhalten. Da aber das Fenchylchlorid eine Beimengung enthält, so waren noch einige Bedenken vorhanden, ob die Ungleichmässigkeit der Siedetemperatur nicht eben von irgend welchen Beimengungen abhängig sei, welche wir noch nicht gefunden hatten. Um diese Bedenken zu beseitigen, erschien es uns sehr wichtig, die Resultate über das Fenchen, welches wir aus einem zweifellos reinen Fenchylbromid erhalten hatten, zu controlliren.

Zu diesem Zwecke wurden 70,0 Grm. Fenchylbromid vom Siedepunkt 101°—102° mit alkoholischer Kalilauge im Verlauf

von 6 Stunden in eingeschmolzenen Röhren auf 150° erwärmt; es wurden 40,0 Grm. Fenchen erhalten. Bei der fractionirten Destillation wurden zwei Portionen erhalten, eine grössere vom Siedep. 142°—144,5°, die andere kleinere vom Siedep. 144,5° bis 155°.

Der Kohlenwasserstoff hat denselben Geruch wie der unter gleichen Bedingungen aus dem Chlorid erhaltene. Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs vom Siedep. 142,5°—144,5° waren:

Das specifische Gewicht:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}8407; \qquad d'\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}8394.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}45129.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ F:	Gefunden:
43,54	43,57 (20°); 43,64 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -41^\circ\,58'; \qquad [\alpha]_{D20^\circ/4^\circ} = -49^\circ\,59'.$$

Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkt 144,5°—155°:

Das specifische Gewicht:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}8491; \qquad d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}8478.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}45699.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ F:	Gefunden:
43,54	43,61 (20°); 43,68 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -27^\circ\,1'; \qquad [\alpha]_{D20^\circ/4^\circ} = -31^\circ\,53'.$$

Bromwasserstofffenchen.

Das Fenchen verbindet sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure und gibt ein Bromid. So wurden aus 20,0 Grm. Fenchen vom Siedep. 147°—155° (gewonnen aus dem Fenchylchlorid) nach 6 Tagen 28 Grm. des Bromids vom Siedepunkt 90°—91,5° bei 12 Mm. und 93°—94° bei 15 Mm. erhalten.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 1{,}2190; \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 1{,}2170.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}49665.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{17}Br$:	Gefunden:
51,804	52,05 (20); 52,02 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = -32^0\ 12'; \qquad [\alpha]_{D20^0/4^0} = -27^0\ 16'.$$

Die Brombestimmung ergab:

0,4416 Grm. Substanz gaben 0,3779 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}Br$:	Gefunden:
Br	36,86	36,41 %.

Der Vergleich des Fenchylbromids mit dem Bromwasserstofffenchen zeigt, dass diese beiden Bromide gleich den Chloriden sich von einander nur durch das Drehungsvermögen unterscheiden, sonst aber in ihren anderen Eigenschaften gleichartig sind.

Fenchen aus dem Bromwasserstofffenchen.

Zur Entscheidung, in welcher Weise die Eigenschaften des Fenchens bei der Rückbildung aus der Bromwasserstoffverbindung verändert werden, zerlegten wir das eben beschriebene Bromwasserstofffenchen mit alkoholischer Kalilauge nach oben angeführtem Verfahren.

Das so gewonnene Fenchen besass folgende Eigenschaften: Es siedete bei 143°—155°.

Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}8453; \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}8440.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}45459.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
43,54	43,61 (20°); 43,63 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Das Drehungsvermögen war:

$$\alpha_D = -22^0\ 13'; \qquad [\alpha]_{D20^0/4^0} = -26^0\ 19'.$$

Mit anderen Worten, alle Eigenschaften des Fenchens haben sich beim Durchgang durch die Bromwasserstoffverbindung zu Gunsten der Isomeren mit niedrigerer Siedetemperatur verändert, wie es auch beim Chlorwasserstofffenchen beobachtet wurde.

Eine derartige Veränderung konnte auf zweierlei Weise erklärt werden, entweder so, dass das Fenchen, welches aus zwei Isomeren besteht, beim Addiren von Bromwasserstoff ein solches Bromid (voraussichtlich tertiäres) gibt, welches beim Abspalten von Bromwasserstoff, gemäss der angenommenen gesetzmässigen Richtung, ein Gemisch von Fenchenen mit vorherrschend niedrig siedenden Isomeren gibt, oder aber dass bei dieser Reaktion dasselbe Fenchen erhalten wird, welches zur Addition des Bromwasserstoffs genommen wurde; es verändert sich aber durch die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge.

Zur Prüfung dieser Erwägung wurden folgende Versuche angestellt. Zwei Proben der Fenchene, von welchen das eine einen niederen Siedepunkt, das andere den höchsten Siedepunkt hatte, wurden mit alkoholischer Kalilauge 5 Stunden lang auf 150° erwärmt.

Der erste Kohlenwasserstoff vom Siedep. 142,5°—144,5° hatte nach diesem Versuch folgende Eigenschaften.

Die Siedetemperatur betrug 141°—144,5° statt 142°—144,5° bei 762 Mm.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts gab:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}8417; \qquad d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}8404.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}45129.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ F:	Gefunden:
43,54	43,52 (20°); 43,58 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -43^\circ\ 8'; \qquad [\alpha]_{D\,20^\circ/4^\circ} = -51^\circ\ 19'.$$

Hiernach scheint es, als ob die alkoholische Kalilauge das Fenchen verändert und das hochsiedende Fenchen in das niedrigsiedende Isomere umwandelt. Um dies zu bestätigen, wurde folgender Versuch ausgeführt. Fenchen vom Siedepunkt

154°—158°, bereitet durch Zerlegen des nach Wallach's Vorschrift erhaltenen Fenchylchlorids, wurde mit alkoholischer Kalilauge wie oben angeführt auf 150° erwärmt.

Es wurde die Siedetemperatur bei 153°—157° bei 755 Mm. gefunden.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts gab:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}8650; \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}8636.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}46968.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ ⊧:	Gefunden:
43,54	43,83 (20°).

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -21^0\ 30'; \qquad \alpha_{D20^0} = -24^0\ 51'.$$

Das soeben beschriebene Fenchen wurde nochmals mit alkoholischer Kalilauge auf 180° erwärmt, es zeigte folgende Eigenschaften.

Es geht bei 152,5°—157° unter 766 Mm. Druck über.

Das specifische Gewicht:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}8665; \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}8651.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1{,}46870.$$

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = -20^0\ 43'; \qquad [\alpha]_D = -23^0\ 54.$$

Diese Versuche führen wohl zur Folgerung, dass die alkoholische Kalilauge in isomerisirender Weise auf das Fenchen einwirkt; es bedarf dies aber noch der Bestätigung. Wenn es sich bestätigt, so kann dasselbe auch bei den anderen Terpenkohlenwasserstoffen eintreten und dabei nicht nur bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, sondern auch bei den anderen Alkalien, einschliesslich der organischen.

Dies konnte vielleicht die Ursache davon sein, dass Gardner und Cockburn ein Fenchen von recht niedrigem Siedepunkt erhielten. Damit wollen wir aber selbstredend nicht die zweierlei Abspaltung der Haloidwasserstoffsäuren bei den Haloidanhydrinen durch Einwirkung von Alkalien mit der Bildung zweier Fenchene negiren, sondern nur die Thatsache ihres iso-

merisirenden Einflusses constatiren; der Vorgang bei einer solchen Isomerisation unter Einwirkung alkoholischer Kalilauge besteht, wie auch bei der Einwirkung von Säuren bei ungesättigten Verbindungen im Addiren eines Moleküls Alkohol nach der einen Richtung und Abspalten desselben in der anderen. Bei den Terpenkohlenwasserstoffen ist dieser Vorgang ganz analog dem, welcher häufig bei anderen ungesättigten Verbindungen der Fett- und aromatischen Reihe mit einer ungesättigten Seitenkette schon von anderen Forschern beobachtet wurde. Wir hoffen, baldigst neues auf diese Frage bezügliches Versuchsmaterial zu geben. Für gesetzmässige, sichere, endgültige Schlüsse fehlen nur noch die Ergebnisse über Jodverbindungen, über die Constitution der Chloride, über den Bau der Fenchene, dann über die Zerfallsprodukte des festen Chlorids und Versuche, ausschliesslich bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Zur Ausfüllung dieser Lücken sind die Versuche schon im Gange. Ungeachtet der angeführten Unvollständigkeit dieser Untersuchung bestätigt sie ganz präcise unsere früher ausgesprochene hauptsächliche Behauptung und giebt Materialien zu weiteren neuen Schlüssen. Zur besseren Orientirung über diese Schlüsse geben wir 3 Tabellen; in der ersten derselben sind die Eigenschaften des Fenchens zusammengestellt, welches von verschiedenen Forschern bereitet wurde, in den beiden anderen sind die Eigenschaften der Haloidanhydride der entsprechenden Fenchylalkohole angeführt.

1. Tabelle. Fenchen.

Untersucher		Siedetemperatur	Spec. Gew.	Brechungsvermögen	Drehungsvermögen	Darstellung
Kondakow u. Lutschinin	1.	141°—144,5°	0,8417—0,8408	1,45129	— 51° 19′	Erhalten durch Erwärmen mit alkohol. Kalilauge aus Fenchen 2.
	2.	142,5°—144,5°	0,8407—0,8394	1,45129	— 49° 59′	Erhalten durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge aus Fenchylbromid bei 150°.
	3.	144,5°—155°	0,8491—0,8478	1,45699	— 31° 53′	

Untersucher		Siedetemperatur	Spec. Gew.	Brechungsvermögen	Drehungsvermögen	Darstellung
J. Kondakow und E. Lutschinin.	4.	144°—155°	0,8467	1,45559	— 16° 25′	Aus Chlorwasserstofffenchen, erhalten aus Fenchen 3 bei 150°.
	5.	143°—145°	0,8453—0,8440	1,45459	— 26° 19′	Aus Bromwasserstofffenchen, erhalten aus Fenchen 6.
	6.	147°—155°	0,8496—0,8488	1,45809	— 8° 18′	Aus Fenchylchlorid bei 150°.
	7.	151°—157°	0,8625—0,861	1,46672	+ 6° 55′	Aus Fenchylchlorid durch Abspalten des HCl auf dem Wasserbade.
	8.	154°—158°	0,8668—0,8654	1,46890	— 25° 3′	Aus Fenchylchlorid durch Abspalten von HCl auf dem Wasserbade.
	9.	153°—157°	0,8650	1,46968	— 24° 51′	Erhalten aus Fenchen 8 durch Erwärmen mit alk. Kalilauge bei 150°.
	10.	152,5°—157°	0,8665	1,46870	— 23° 54′	Erhalten aus Fenchen 9 durch Erwärmen mit alkohol. Kalilauge bei 190°.
Gardner u. Cockburn	11.	150°—154°	0,8667	—	— 6° 46′	Aus Fenchylchlorid durch Erwärmen mit Anilin.

Untersucher		Siedetemperatur	Spec. Gew.	Brech.-Vermögen	Drehungsvermögen	Darstellung
Wallach.	12.	154°—155°	0,8660	1,4693	—	Aus dem Fenchylchlorid (PCl_5), bearbeitet mit Anilin od. Chinolin.
	13.	155°—156°	0,8670	1,47047	—	
	14.	158°—160°	0,86420	—	—	
Bertram und Helle.	15.	155°—156°	0,8660—0,8665	1,46737 1,46832	—	Aus dem Fenchylchlorid mit Chinolin.
	16.	155°—156°	0,8636	1,46862	$\alpha_{D17} = +15°\ 46'$	Aus dem „Isofenchylalkohol", bearbeitet mit $ZnCl_2$.

2. Tabelle. Fenchylchlorid.

Wallach	84°—86°(14Mm.)	0,9830 (21°)	—	— 13° — 1° — 12° — 0,395° — 5° ± 0° + 5,1°	PCl_5
Gardener u. Cockburn	85°—90°(20Mm.)	—	—	—	PCl_5
Bertram	—	—	—	—	PCl_5
Kondakow und Lutschinin	44°—85°(12Mm.) 49°—83°(14Mm.) 54°—85°(14Mm.) 72°—85°(14Mm.)	0,9284—0,9268	—	— 16° 27'	PCl_5
	79°—83°(14Mm.)	0,9852—0,9835	1,47566	$[\alpha]_D = -26°\ 26'$	Alkohol und HCl bei 100°.
	79°—83°(12Mm.)	1,0033—1,0021	1,48702	$[\alpha]_D = -16°\ 51'$	Alkohol und HCl bei 150°.
	79°—82°(14Mm.)	0,9938—0,9921	1,47478	$[\alpha]_D = -22°\ 25'$	Aus Fenchen und HCl bei 130°.
	Das feste Chlorid. Schmelzp. 79° bis 80°	—	—	$[\alpha]_D = +16°\ 33'$	Aus dem Fenchylalkohol durch PCl_5.

3. Tabelle. Fenchylbromid.

Untersucher	Siedetemperatur	Spec. Gew.	Brech.-Vermögen	Drehungsvermögen	Darstellung
Kondakow und Lutschinin.	93°—100° (10 Mm.) 90°—100° (11 Mm.)	1,2368—1,2344	1,49880	— 43° 17′	Aus dem Alkohol mit HBr bei + 30° in der Dauer von 14 Tagen.
	101°—101,5° (14 Mm.)	1,2190 (20°)	1,49768	— 46° 46′	Aus dem Alkohol mit HBr + bei + 20° in 9 täg. Dauer.
	101,5°—102° (14 Mm.)	1,227	1,49871	— 46° 18′	
	93°—94° (13 Mm.)	1,2190 (20°)	1,49665	— 26° 16′	Aus dem Fenchen mit HBr.

Aus der Gesammtheit der obigen Angaben können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Fenchylalkohol giebt ähnlich wie das Menthomenthol und Carvomenthol beim Bearbeiten mit Phosphorpentachlorid, Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure anstatt der entsprechenden sekundären tertiäre Verbindungen. Diese Isomerisation kann, abhängig von der Energie der Reaction und den Versuchsbedingungen, ganz oder theilweise vor sich gehen, mit anderen Worten, die Reaction hat gewisse Grenzen.

2. Die Fenchene, welche durch Abspalten der Haloidwasserstoffsäuren von den Haloidanhydriden der Fenchylalkohole und auch durch Wasserabspaltung bei den Alkoholen erhalten wurden, bestehen mindestens aus zwei chemischen Isomeren (ausser den angenommenen Stereoisomeren) deren Bau, noch nicht ganz aufgeklärt ist. Die richtige Entscheidung dieser Frage wird uns die Möglichkeit geben, auf die Lagerung des Haloidatoms sowohl in den Haloidanhydriden des Fenchylalkohols als auch in den Haloidwasserstoffverbindungen der Fenchene zu schliessen.

3. Die Haloidanhydride des Fenchylalkohols, welche durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren an das Fenchen und auch bei der Isomerisation desselben Alkohols erhalten wurden, entsprechen (wie wir schon früher gesagt haben) zweifellos dem tertiären Alkohol oder dem sogenannten „Isofenchylalkohol" von Bertram und Helle. Dieser Schluss ist eine logische Folge unserer früheren Arbeiten über das Menthomenthol und Carvomenthol, wo wir genug Beweise gegeben haben, dass dort anstatt sekundäre Derivate tertiäre erhalten werden.

4. Weil das Fenchen mit niederem Siedepunkt in grösserer Menge aus dem Fenchylbromid als aus dem Chlorid erhalten wird, so ist zu erwarten, dass es aus dem Jodid in noch grösserer Menge entsteht.

5. Der D-l-Fenchylalkohol giebt beim Bearbeiten mit Haloidwasserstoffsäuren unter bestimmten Bedingungen ausser Monohaloidverbindungen noch Dihaloidderivate. Die letzteren entstehen wahrscheinlich durch das Auseinandertreten der Diagonalbindung; wie wir es schon in unseren vorhergegangenen Mittheilungen erwähnten, werden sie dem ortho- oder meta-Hexahydrocymol entsprechen.

6. Die isomerisirende Wirkung der Alkalien überhaupt und der alkoholischen Kalilauge insbesondere auf das Fenchen zu constatiren, ist uns mit Bestimmtheit nicht gelungen, daher können wir sie nur zulassen, weil einige undeutliche Hinweise da sind und es ausserdem solche Fälle in der Fett- und hydroaromatischen Reihe giebt.

Auf solche Weise hat sich die von uns in der vorhergegangenen Mittheilung aufgestellte und am Anfang dieser Abhandlung angeführte Behauptung über die isomere Umwandlung in der Fenchylreihe, wie es uns scheint, bewahrheitet.

Die andere von uns versuchte Verallgemeinerung, dass derselben Gesetzmässigkeit sich nicht nur alle sekundären hydroaromatischen Alkohole der gesättigten, sondern auch der ungesättigten Reihe, welche die Atomgruppirung $-CHR-CH(OH)$ besitzen, unterordnen werden, ist zweifellos durch die Derivate des Borneols und Isoborneols bewiesen. Auf Grund der Aehnlichkeit des

Borneols mit dem Fenchylalkohol, auf welche schon längst von verschiedenen Untersuchern hingewiesen ist, muss auch das Camphen ähnlich dem Fenchen in wenigstens zwei Structurisomeren vorkommen. Zum Beweise dafür sind von uns die entsprechenden Untersuchungen unternommen.[1])

Jurjew, 13./26. Mai 1900.

Ueber die Ortho-Carbonsäuren des α- und β-Hydronaphtochinons und einige Derivate derselben[2]);

von

Friedrich Russig.

Die Ortho-Carbonsäuren des α- und β-Hydronaphtochinons wurden dargestellt aus deren Kalium- bezw. Natriumverbindungen durch Einwirkung von Kohlensäure unter Druck nach dem Schmitt'schen Verfahren.

I. α-Hydronaphtochinon.

Für die Darstellung des α-Hydronaphtochinons diente als Ausgangsmaterial das Natriumsalz der α-Naphtolazobenzolsulfosäure,

$$C_{10}H_6(\underset{1}{OH})\underset{4}{N} = N—C_6H_4—SO_3Na,$$

welches unter dem Namen Orange I käuflich ist; und zwar erfolgte zunächst die Reduktion des Farbstoffes zu salzsaurem α-Amido-α-Naphtol,

---

[1]) In weiterer Ausführung wird diese Abhandlung in den „Acta et Commentationes Imp. Universitatis Jurievensis (olim Dorpatensis)" 1900 erscheinen.

[2]) Diese Arbeit wurde im organischen Laboratorium der technischen Hochschule (Dresden) vor 10 Jahren ausgeführt; verschiedene Veröffentlichungen der letzten Jahre veranlassen mich, die Resultate dieser Untersuchung, auf welche mehrfach Bezug genommen worden ist, im Folgenden im Zusammenhang wiederzugeben. Vgl. Hartenstein, Dissert., Jena 1892; Kriebel, Dissert., Tübingen 1895; Möhlau u. Kriebel, Ber. 28, 3089.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\ (1)\\ NH_2HCl\ (4)\end{matrix}$$

ähnlich der von Witt[1]) z. B. auch für den isomeren Farbstoff aus β-Naphtol vorgeschriebenen „Normalreduktion".

Es wurden z. B. je 100 Grm. des Farbstoffes in 800 Ccm. Wasser heiss gelöst und siedend in eine etwas vorgewärmte Lösung von 130 Grm. Zinnchlorür in 500 Ccm. roher concentrirter Salzsäure unter Umrühren eingegossen, wobei die Reduktion augenblicklich erfolgt; die Lösung wurde siedend filtrirt und zum Filtrat 250 Ccm. rohe conc. Salzsäure zugesetzt.

Bei ruhigem Abkühlen, bis auf etwa 20°, scheidet sich aus dieser Lösung das salzsaure α-Amido-α-Naphtol zinnfrei in derben kurzen Prismen ab, während die Sulfanilsäure in Lösung bleibt. In dem Augenblicke jedoch, wo diese beginnt, sich in einzelnen glänzenden Blättchen abzuscheiden, wird rasch, ohne zu schütteln, dekantirt, und die Krystalle werden nach dem Sammeln auf dem Saugfilter mit Salzsäure 1 : 1 bis zum Verschwinden der Zinnreaction ausgewaschen. Die Ausbeute an trockenem salzsauren Salz beträgt 30 Grm., und die aus dem Filtrat beim heftigen Schütteln ausfallende Sulfanilsäure giebt, nach dem Trocknen mit Alkohol extrahirt, noch weitere ca. 7 Grm. des Salzes. Erwähnt sei noch, dass beim Eindampfen dieser letzten alkoholischen Lösung der Luftzutritt peinlichst vermieden werden muss, da sonst aus dem Salz durch Oxydation ein schön ziegelroth gefärbter Körper ausschliesslich entsteht, der indessen nicht weiter untersucht wurde.

Zur Darstellung des α-Naphtochinons[2])

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O\ (1)\\ O\ (4)\end{matrix}$$

wurde folgendes Verfahren als das geeignetste befunden:

Je 20 Grm. des salzsauren α-Amido-α-Naphtols werden in einem Gemisch von 600 Ccm. Wasser mit 35 Ccm. Schwefelsäure (1,84) heiss gelöst und in eine kalte Lösung von 32 Grm. scheidet alsdann beim Erkalten das α-Hydronaphtochinon etwas zinnhaltig in federartig gruppirten farblosen Nadeln ab.

---

[1]) Witt, Ber. 21, 3472.

[2]) Liebermann, Ann. Chem. 183, 242; Ber. 14, 1796.

Natriumbichromat in wenig Wasser rasch eingegossen. Das Chinon scheidet sich sofort als hellgelber, aus feinen Nädelchen bestehender Krystallbrei aus, wird nach dem Erkalten abgesaugt und ist nach dem Auswaschen und Trocknen sofort rein vom Schmelzp. 125°. Die Ausbeute beträgt je 14 Grm.

Als eine noch nicht beschriebene Eigenschaft des α-Naphtochinons sei hier erwähnt, dass sich dasselbe in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, welche nach einem Tage in Grün übergeht.

Die Reduktion des α-Naphtochinons zu α-Hydronaphtochinon

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\ (1)\\OH\ (4)\end{matrix}$$

nach Plimpton[1]) mittelst Zinn und Salzsäure, die u. A. auch Ladenburg in seinem Handwörterbuch der Chemie anführt, ist nach meinen Beobachtungen nicht ausführbar, da schon aus α-Naphtochinon allein durch heisse conc. Salzsäure ein unlöslicher Körper entsteht, wie dies auch Knapp und Schultz[2]) gefunden haben. Dieser unlösliche Körper wurde nicht weiter untersucht; erwähnt sei nur, dass er sich durch rauchende Schwefelsäure leicht sulfuriren lässt. Wahrscheinlich ist er das $\beta\beta$-Dinaphtyldihydrochinon[3]; entstanden nach Analogie des aus β-Naphtochinon durch Schwefelsäure entstehenden $\alpha\alpha$-Dinaphtyldihydrochinons.[4])

Es gelingt jedoch, die Bildung des unlöslichen Körpers ganz zu vermeiden bei Ausführung der Reduktion mittelst Zinnchlorür und stark verdünnter Salzsäure.[5])

Werden nämlich je 32 Grm. α-Naphtochinon mit 50 Grm. Zinnchlorür, gelöst in 200 Ccm. conc. Salzsäure und 500 Ccm. Wasser, zusammengerieben, so entsteht ein zuerst grün, dann schwarz aussehender Brei, welcher bald farblos wird und sich nach dem Verdünnen mit Wasser bis zu $2^1/_2$ Lit. Flüssigkeit beim Kochen klar auflöst. Die siedend filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten das α-Hydronaphtochinon, etwas zinnhaltig, in federartig gruppirten farblosen Nadeln ab.

[1]) Plimpton, Journ. chem. Soc. 37, 635.
[2]) Knapp u. Schultz, Ann. Chem. 210, 178.
[3]) Stenhouse, Groves, Ann. Chem. 194, 262; Korn, Ber. 17, 3019.
[4]) Liebermann u. Jacobson, Ann. Chem. 211, 58.
[5]) Liebermann, Ber. 14, 1796.

Die Ausbeute beträgt 28 Grm., und giebt die Mutterlauge beim Eindampfen bis auf ein Drittel ihres Volumens noch weitere 3 Grm.

Die Ausbeute von α-Hydronaphtochinon beträgt nach Obigem rund 25 % des angewandten Farbstoffes oder 55 % der Theorie, wenn das Orange I das reine Natriumsalz wäre. Zieht man indessen die von dem Aussalzen des Farbstoffes herrührenden beträchtlichen Verunreinigungen ab, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ.

Reines α-Hydronaphtochinon wurde aus dem zinnhaltigen Rohprodukt durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure erhalten. Es hat den Schmelzp. 176°, färbt sich an der Luft leicht roth bis blau und löst sich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe.

Behufs Darstellung der Alkaliverbindungen

$$C_{10}H_6\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$$

u. s. w. wurde das trockene α-Hydronaphtochinon in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben in wenig absolutem Alkohol gelöst und dann die berechnete Menge alkoholischer Kali- oder Natronlauge zugesetzt. Aus der rothen, grün fluorescirenden Lösung scheiden sich beim Verdampfen des Alkohols im Wasserstoffstrome die Salze ab, und zwar das Di-Natriumsalz als hellgelbe, das Mono- und Di-Kaliumsalz als orangerothe Krystallmasse, während das Mono-Natriumsalz zu einem braunen, spröden Harz eindampft. Das gelbe Dinatriumsalz färbt sich bei Luftzutritt intensiv grün, dann braun, und entzündet sich von selbst; es wurde daher im wasserstoffgefüllten Kolben durch Schütteln gepulvert und schliesslich bei 220° im Wasserstoffstrome getrocknet.

α-Hydronaphtochinon-Monocarbonsäure,

$$C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5\begin{cases}OH\ (1)\\COOH.\\OH\ (4)\end{cases}$$

Das vollkommen staubtrockene Alkali- (z. B. Dinatrium-) salz des α-Hydronaphtochinons wurde nun in einer Kohlen-

säureatmosphäure in einen Autoclaven übergefüllt und dieser nach dem Beschicken mit dem 8—10fachen der berechneten Menge flüssiger Kohlensäure erhitzt. Die Reaction beginnt bei 135°—140°; bei 170° ist sie in ca. 20—30 Stunden nahezu quantitativ nach der Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_6O_2Na_2 + CO_2 = C_{10}H_5\begin{cases}OH\\COONa.\\ONa\end{cases}$$

Durch Auflösen des Autoclaveninhaltes in wenig kaltem Wasser unter Zusatz von etwas schwefligsaurem Natron und sofortigen Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der rasch filtrirten Lösung wurde daraus die rohe Säure gefällt; bei Unterlassung des Zusatzes von Natriumsulfit, beim Erwärmen und bei Luftzutritt bildete sich gleich anfangs ein unlöslicher grüner Körper, besonders viel bei den Einschlüssen des Mono-Kalium- bezw. -natriumsalzes; — ich komme auf denselben weiter unten zurück.

Zur Reinigung wird die Carbonsäure unter Zusatz von Natriumsulfit in Sodalösung gelöst, — welche weniger oxydirend wirkt als Ammoniumcarbonatlösung, — von unverändertem α-Hydronaphtochinon abfiltrirt und mittelst Salzsäure in weisslich-grauen Flocken gefällt. Nach dem Trocknen aus Alkohol 1 : 3 umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt, bildet sie einen Filz von farblosen, flachen, monoklinen Nadeln mit den Flächen $\infty P\infty.\infty P\infty.OP$; aber schon während des Erkaltens der Lösung färben sich die Krystalle durch Oxydation grau, so dass die abgesaugte und getrocknete Säure stark silber- bezw. perlgrau glänzend erhalten wird.

Die bei 105° getrocknete Säure hatte folgende Zusammensetzung:

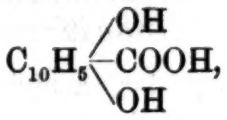
I. 0,1988 Grm. gaben 0,4727 Grm. CO_2 und 0,0769 Grm. H_2O; = 64,84 % C und 4,33 % H.

II. 0,1889 Grm. gaben 0,4504 Grm. CO_2 und 0,0696 Grm. H_2O; = 65,01 % C und 4,06 % H, während die Formel

$$C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5\begin{cases}OH\\COOH\\OH\end{cases}$$

verlangt: 64,71 % C + 3,92 % H.

Die α-Hydronaphtochinon-Monocarbonsäure,



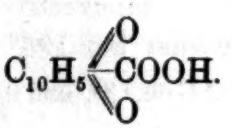
schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung bei 186°, etwas höher bei raschem Erhitzen. Sie löst sich äusserst leicht in kaltem Alkohol, Aether und Essigäther; schwerer in verdünntem Alkohol, in Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Wasser, und wird aus diesen Lösungsmitteln in Nadeln erhalten. Unlöslich ist sie in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Ligroïn. Aus Eisessig krystallisirt sie mit einem Molekül Krystalleisessig in monoklinen Tafeln oder Säulen mit schiefer Endfläche, welche bei 105° in ein weisses Pulver zerfallen.

2,4759 Grm. der über CaO im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Krystalle aus Eisessig verloren bei 120° 0,5538 Grm. = 22,37 %. Der für 1 Mol. Krystalleisessig berechnete Verlust soll sein: 22,73 %.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Carbonsäure mit rother Farbe, und die Lösung giebt beim Stehen in der Wärme ein weiter unten beschriebenes Condensationsprodukt.

Die in Wasser suspendirte Säure giebt mit Eisenchlorid eine erst violett, dann gelb gefärbte Verbindung; die alkoholische Lösung eine erst grüne, dann blutrothe Färbung.

Wasser fällt aus der blutrothen Lösung gelbe, eisenhaltige Flocken, die sich in Aether erst nach Zusatz von Salzsäure lösen und durch Wasser aus der ätherischen Lösung unverändert wieder abgeschieden werden. Salzsäure entfernt das Eisen nicht; wohl aber scheidet sich beim Kochen mit Ammoniak Eisenoxydhydrat ab, und es entsteht eine tiefrothe Lösung, aus welcher Salzsäure gelbe, nunmehr eisenfreie Flocken fällt, die bei 155° sintern und gegen 170° schmelzen. Sie zerlegen Alkalicarbonatlösungen unter Kohlensäureentwicklung und Bildung tiefrother Lösungen und sind wahrscheinlich identisch mit der α-Naphtochinon-o-Monocarbonsäure:



Acetylirung der α-Hydronaphtochinon-o-Monocarbonsäure.

Behufs Darstellung der acetylirten Säure wurde die trockne Carbonsäure mit der 5—10fachen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunden lang erhitzt, das überschüssige Acetylchlorid hierauf abdestillirt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Die erhaltene Acetylverbindung ist frei von Krystalleisessig und besteht aus farblosen, glänzenden Blättchen von der Gestalt eines Rhombus; aus ihren Lösungen in Alkalien wird sie in Nadeln ausgeschieden. Sie schmilzt bei 193° unter Gasentwicklung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grünblau gefärbt; die wässrige Lösung scheidet bei Luftzutritt olivgrüne Flocken ab.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

I. Aus 0,1917 Grm. = 0,4446 Grm. CO_2 und 0,0730 Grm. H_2O; = 63,25 % und 4,23 % H.

II. Aus 0,2543 Grm. = 0,5888 Grm. CO_2 und 0,0958 Grm. H_2O; = 63,16 % C und 4,19 % H, während die Formel

$$C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_5\begin{cases}OCOCH_3\\COOH\\OH\end{cases}$$

verlangt: 63,42 % C und 4,07 % H.

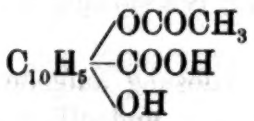
Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist also nur eine Monoacetyl-α-Hydronaphtochinoncarbonsäure entstanden von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_5\begin{cases}OCOCH_3\\COOH\\OH\end{cases}.$$

Um nun auch womöglich eine zweifach acetylirte Säure zu erhalten, wurde die trockne Carbonsäure mit dem fünffachen Gewicht an Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang gekocht. Das Reactionsprodukt wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig in monoklinen Blättchen mit 2 Hemiorthodomen erhalten (bei Wasserzusatz langgestreckt). Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt wieder bei 193° und die Analyse ergab:

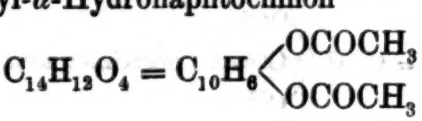
Aus 0,1968 Grm. 0,4584 Grm. CO_2 und 0,0762 Grm. H_2O; = 63,53% C und 4,30 % H.

Da die monoacetylirte Säure wie oben 63,42 % C und 4,07 % H verlangt, so ist also wieder nur eine monoacetylirte Carbonsäure



erhalten worden. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ebenfalls blaugrün gefärbt, und halte ich die Säure trotz der verschiedenen Krystallform für identisch mit der vorigen, durch Einwirkung von Acetylchlorid entstandenen.

Eine energische Acetylirung der Carbonsäure, welche hierauf mit dem gleichen Gewicht an geschmolzenem Natriumacetat[1]) und dem vierfachen an Essigsäureanhydrid während einer Stunde vorgenommen wurde, ergab ein Produkt, welches keine sauren Eigenschaften mehr besass und sich sowohl durch die Krystallform, als auch durch die Analyse als das bereits bekannte Diacetyl-α-Hydronaphtochinon



erwies.[2])

0,3067 Grm. gaben 0,7731 Grm. CO_2 und 0,1409 Grm. H_2O; = 68,75 % C und 5,10 % H, während sich für $C_{10}H_6(OCOCH_3)_2$ berechnet: = 68,85 % C und 4,92 % H.

Der Schmelzpunkt wurde abweichend von der Angabe Korn's (von 128°) zu 125° uncorr. ermittelt; die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Eine diacetylirte Säure scheint also bei der Temperatur des Acetylirungsgemisches nicht beständig zu sein, es wäre jedoch noch zu untersuchen, ob sie vielleicht durch Acetylchlorid unter Druck bei weniger hoher Temperatur erhalten wird.

Esterificirung der α-Hydronaphtochinon-o-Monocarbonsäure.

a) Methylirung.

Die Carbonsäure wurde in dem 20fachen Gewicht absoluten Methylalkohols gelöst und zuerst in der Kälte, dann

[1]) Liebermann u. Hörmann, Ber. 11, 1619.

[2]) Korn, Ber. 17, 3025.

unter zweistündigem Erwärmen trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das entstandene Reactionsprodukt wurde mit Wasser gefällt und konnte durch Sodalösung in zwei Körper getrennt werden.

1) Der von der Sodalösung aufgenommene fiel bei Zusatz von Salzsäure in farblosen, undeutlichen Nadeln aus und betrug ca. 80 % vom ganzen Reactionsprodukt. Seine Krystalle aus Alkohol und Eisessig sind flächenreicher als die der angewandten Carbonsäure, dieselben enthalten aus Eisessiglösung keinen Krystalleisessig, sind widerstandsfähiger gegen die Oxydation durch Luft und durch Eisenchlorid, welches ihre alkoholische Lösung nur prachtvoll grün, nicht aber roth färbt. Die Analysen ergaben:

I. Aus 0,2255 Grm. 0,5498 Grm. CO_2 und 0,0954 Grm. H_2O; = 66,01 % C und 4,70 % H.

II. Aus 0,2380 Grm. 0,5734 Grm. CO_2 und 0,1007 Grm. H_2O; = 65,70 % C und 4,70 % H.

Für $C_{12}H_{10}O_4 = C_{10}H_5\begin{cases}OCH_3\\COOH\\OH\end{cases}$ berechnet sich: = 66,06 % C und 4,60 % H.

Es ist also eine Methylgruppe eingetreten, und zwar an ein Hydroxyl des Hydrochinons und nicht an die Carboxylgruppe, da ja der Säurecharakter vollständig erhalten geblieben ist.

Diese monomethylirte α-Hydronaphtochinoncarbonsäure

$$C_{10}H_5\begin{cases}OCH_3\\COOH\\OH\end{cases}$$

schmilzt unscharf bei 178° unter Kohlensäureentwicklung, wobei sich quantitativ ein weiter unten zu besprechender neuer Körper, das Monomethyl-α-Hydronaphtochinon

$$C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$$

bildet.

Obzwar nun schon bekannt ist, dass beim Erhitzen der Naphtole mit den Alkoholen und Salzsäure[1]) bezw. Schwefel-

[1]) Liebermann u. Hagen, Ber. 15, 1427.

säure sich leicht die Naphtolalkyläther bilden, so bleibt in dem vorliegenden Falle immerhin merkwürdig, dass diese Aetherbildung bei dem einen Phenolhydroxyl der Carbonsäure leichter erfolgt als die Esterificirung des Carboxyls selbst.

2. Die andere bei der Esterificirung erhaltene, in Sodalösung unlösliche Substanz wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und so in farblosen, sechsseitigen Nadeln mit geraden Endflächen erhalten.

Die bei 100° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse:

Aus 0,2266 Grm. 0,5597 Grm. CO_2 und 0,1132 Grm. H_2O; = 67,35 % C und 5,56 % H.

Für $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_5\begin{cases}OCH_3\\COOCH_3\\OH\end{cases}$ werden verlangt: = 67,24 % C und 5,17 % H,

und ist die Substanz somit erkannt als der

Methylester der monomethylirten α-Hydronaphtochinoncarbonsäure,

$$C_{10}H_5\begin{cases}OCH_3\\COOCH_3\\OH\end{cases}.$$

Derselbe schmilzt unzersetzt bei 134°, löst sich ebenso wie die methylirte Säure selbst in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche nach einem Tage in Roth übergeht, und seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid prachtvoll grün gefärbt.

Wurde bei der Esterificirung, die übrigens ebenso gut mit conc. Schwefelsäure vorgenommen werden kann, nur kurze Zeit erhitzt, so entstand fast nichts von diesem Ester, sondern nur die methylirte Säure, während längeres Erhitzen die Ausbeute an dimethylirtem Produkt erhöhte.

b) Acetylirung der methylirten Säure.

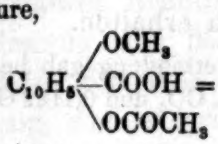
Durch Erhitzen der methylirten Carbonsäure,

$$C_{10}H_5\begin{cases}OCH_3\\COOH,\\OH\end{cases}$$

mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler während $^3/_4$ Stunden und darauf folgendes Abdestilliren des Acetyl-

chlorids, sowie Zusatz einiger Tropfen Alkohol zur Entfernung der letzten Spuren desselben, wurde eine weisse Krystallmasse erhalten, welche aus Alkohol in verfilzten, farblosen Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 172° unter Kohlensäureabspaltung und ergaben bei der Untersuchung:

Aus 0,1351 Grm. 0,3212 Grm. CO_2 und 0,0584 Grm. H_2O; = 64,84 % C und 4,81 % H, während die erwartete Methylacetyl-α-Hydronaphtochinoncarbonsäure,



$C_{14}H_{12}O_5$,

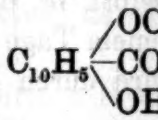
verlangt: 64,62 % C und 4,62 % H.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nur schwach gelblich gefärbt.

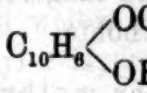
c) Aethylirung.

Ganz ebenso, wie bei der Herstellung des Methylesters, verlief die Reaction bei der Aethylirung; sowohl mit Salzsäure als auch mit Schwefelsäure entstand bei kurzem Erhitzen nur die äthylirte Carbonsäure, bei längerem Kochen daneben deren Ester, welche beiden Körper wieder durch Sodalösung getrennt wurden.

1. Die Monoäthyl-α-Hydronaphtochinoncarbonsäure,

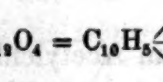


krystallisirt aus Eisessig in kugelig gruppirten dicken Prismen, aus Alkohol in Nadeln. Sie schmilzt bei 170° unter Kohlensäureabspaltung, zersetzt sich aber schon theilweise von 140° an unter Bildung von Monoäthyl-α-Hydronaphtochinon,



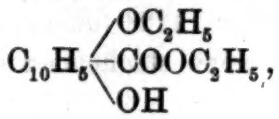
vom Schmelzp. 90°. (S. unten!)

Die Analyse der bei 100° getrockneten Monoäthylcarbonsäure ergab aus 0,2734 Grm. Substanz 0,6717 Grm. CO_2 und 0,1230 Grm. H_2O; = 66,93 % C und 5,0 % H.

Die Rechnung verlangt für $C_{13}H_{12}O_4$ =  = 67,24 % C und 5,17 % H.

Sie löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, und ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ebenfalls nur grün gefärbt.

2. Der Aethylester der äthylirten Carbonsäure,

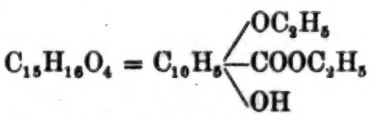


krystallisirt genau wie die entsprechende Methylverbindung in charakteristischen, sechsseitigen Säulen mit geraden Endflächen. Er schmilzt unzersetzt bei 98° und verflüchtigt sich leicht bei höherer Temperatur. Der bei 85°—90° getrocknete Ester gab:

I. Aus 0,1952 Grm. Substanz 0,4940 Grm. CO_2 und 0,1088 Grm. H_2O; = 69,03 % C und 6,20 % H.

II. Aus 0,2142 Grm. Substanz 0,5419 Grm. CO_2 und 0,1183 Grm. H_2O; = 69,0 % C und 6,12 % H.

Für den Ester



werden verlangt: = 69,23 % C und 6,15 % H.

Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ebenfalls nur prachtvoll grün gefärbt.

Zur Constitution.

a) Stellung der Carboxylgruppe.

Nach Analogie aller bekannten Fälle, nach denen die Carboxylgruppe bei der Schmitt'schen Synthese von Oxycarbonsäuren bei besetzter Para-Stellung nur in die Ortho-Stellung zum Hydroxyl treten kann, muss das Carboxyl der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure in der β_1- oder β_2-Stellung stehen, welche beide gleichwerthig sind. Ein directer Beweis hierfür wird durch folgende interessante Reaction erbracht, die übrigens einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein scheint; nämlich den

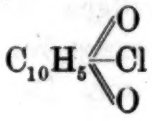
Ersatz der Carboxylgruppe durch Chlor.

Wird die trockne Carbonsäure mit flüssigem, wasserfreien Zinnchlorid übergossen, so findet schon in der Kälte eine starke Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure statt.

Zersetzt man nach dem Aufhören derselben das überschüssige Zinnchlorid durch Wasser, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab, der sich in Alkalicarbonat nicht mehr löst. Aus Wasser krystallisirt der Körper in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 112° (uncorr.); er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, hat einen stechenden Chinongeruch und ist chlorhaltig.

Für das bereits bekannte β-Chlor-α-Naphtochinon[1])

$$C_{10}H_5\begin{cases}\diagup O\\ -Cl\\ \diagdown O\end{cases}$$



wird der Schmelzpunkt allerdings zu 117° angegeben, ferner soll dasselbe goldgelb aussehen. Diese Unterschiede rühren indessen sicher von einem geringen Gehalt an Dichlornaphtochinon her, aus welchem die citirten Autoren[1]) die Verbindung seiner Zeit hergestellt haben; der zu hohe Chlorgehalt ihrer Beleganalysen scheint meine Annahme zu bestätigen.

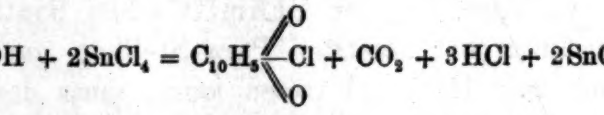
Das oben beschriebene Chlornaphtochinon ergab:

Aus 0,1444 Grm. Substanz 0,3294 Grm. CO_2 und 0,0363 Grm. H_2O; = 62,21 % C und 2,79 % H.

Für $C_{10}H_5O_2Cl = C_{10}H_5\begin{cases}\diagup O\\ -Cl\\ \diagdown O\end{cases}$ berechnen sich: 62,34 % C und 2,60 % H.

Der Ersatz der Carboxylgruppe durch Chlor erfolgte also unter gleichzeitiger Oxydation nach der Gleichung:

$$C_{10}H_5\begin{cases}\diagup OH\\ -COOH\\ \diagdown OH\end{cases} + 2SnCl_4 = C_{10}H_5\begin{cases}\diagup O\\ -Cl\\ \diagdown O\end{cases} + CO_2 + 3HCl + 2SnCl_2.$$



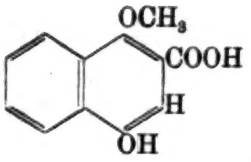
Das β-Chlor-α-Naphtochinon wurde zum Ueberfluss identificirt durch Darstellung seines in rothen Nadeln krystallisirenden Anilids vom Schmelzp. 202°—203°. Dasselbe entsteht gleichzeitig mit Chlorhydronaphtochinon beim Kochen der mit Anilin versetzten alkoholischen Lösung des Chlornaphtochinons.

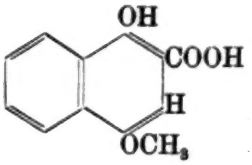
---

[1]) Plagemann, Ber. 15, 485; Cleve, Ber. 21, 873; Zincke, Kegel, Ber. 21, 1038.

b) Stellung der Methylgruppen der Esterificationsprodukte.

Ist nun in Vorstehendem die Stellung des Carboxyls in $\beta_1(\beta_2)$ bewiesen, so bleibt noch die Frage zu erörtern, welches der beiden Hydroxyle bei den alkylirten Carbonsäuren sowie deren Estern substituirt ist, ob I. das in Ortho- oder II. das in Metastellung zum Carboxyl befindliche: ob also z. B. die methylirte Carbonsäure nachstehende Constitution besitzt:

$C_{12}H_{10}O_4$ = I.  oder

II.  = Monomethyl-α-Hydronaphtochinocarbonsäure.

Wahrscheinlich ist die Formel II die richtige[1]), und zwar aus folgenden Gründen:

1. Bei der von Schmitt und Burkard[2]) dargestellten α-Naphtol-β-Carbonsäure ist nicht beobachtet worden, dass das Carboxyl in β_1 das benachbarte Hydroxyl in α_1 leicht ätherificirbar mache[3]), sondern dass im Gegentheil das im Naphtol leicht ätherificirbare Hydroxyl diese Eigenschaft nach dem Eintritt der Carboxylgruppe in Ortho-Stellung verliert.

2. Die eintretende Grünfärbung der alkoholischen Lösung der methylirten Carbonsäure durch Eisenchlorid beweist, dass das benachbarte Hydroxyl frei ist; denn alle Orthooxycarbonsäuren geben die charakteristischen Färbungen ihrer alkoholischen etc. Lösungen durch Eisenchlorid dann nicht mehr, wenn der Phenolwasserstoff durch Alkyl etc. ersetzt wird.

---

[1]) Ein ganz directer Beweis könnte dadurch erbracht werden, dass man die trockne Alkaliverbindung des Monomethylhydronaphtochinons der Schmitt'schen Carbonsäurereaction unterwirft. Entsteht dabei eine Monocarbonsäure, so kann sie nur die Constitution II haben.

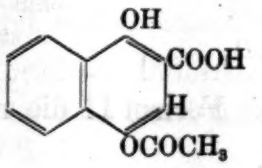
[2]) Schmitt u. Burkard, Ber. 20, 2701.

[3]) Burkard, Dissert., Solothurn 1889, S. 15, 16.

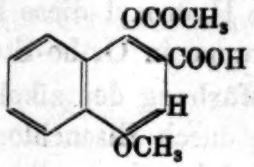
Zur Entscheidung darüber, ob bei dem Methylester der methylirten Säure das dem Carboxyl benachbarte Hydroxyl frei ist, — was übrigens nach Obigem ausgeschlossen erscheint, — liesse sich vielleicht die Hantzsch'sche Hydroxylaminreaction auf Ester von Orthooxycarbonsäuren anwenden, nur müsste zuvor nachgewiesen werden, dass dieselbe nicht mehr eintritt, wenn dieses Hydroxyl ebenfalls methylirt ist.

c) Stellung der Acetylgruppen der acetylirten Säuren.

1. Die Acetylgruppe der Acetylcarbonsäure muss aus dem oben unter b) 2. angeführten Grunde an dem in Meta-Stellung zum Carboxyl stehenden Hydroxyl sitzen, da auch die acetylirte Säure durch Eisenchlorid in ihrer alkoholischen Lösung die für Orthocarbonsäuren charakteristische Farbenreaction giebt, wie oben angegeben. Sie hat also die Constitution:

$C_{13}H_{10}O_5$ =  = Acetyl-α-Hydronaphtochinoncarbonsäure.

2. Die oben Seite 40 beschriebene, durch Acetylirung der methylirten Carbonsäure erhaltene Methylacetylcarbonsäure muss naturgemäss die nachstehende Constitution haben:

$C_{14}H_{12}O_5$ =  = Methylacetyl-α-Hydronaphtochinonsäure.

„Ruficondensation"[1]) der α-Hydronaphtochinon-o-Carbonsäure.

a) $C_{22}H_{10}O_6$.

Wie schon gelegentlich der Beschreibung der Herstellung der Carbonsäure erwähnt wurde, erhält man aus den Auto-

[1]) Liebermann u. Kostanecki, Ann. Chem. 240, 256.

claveneinschlüssen nebenbei wechselnde Mengen eines in Alkalicarbonat unlöslichen grünen Körpers; am meisten beim Einschluss des Mononatrium- bezw. Kaliumhydronaphtochinons.

Derselbe Körper bildet sich auch durch freiwillige Oxydation der rohen oder gereinigten Säure in feuchtem Zustande, oder in ihren Lösungen in Alkalien, Ammoniak, Alkohol, Eisessig oder Aether durch den Sauerstoff der Luft.

Das grün bis gelb gefärbte Rohprodukt dieser freiwilligen Oxydation wurde durch Auswaschen mit Alkohol und Pyridin von leichter löslichen, nicht näher untersuchten Antheilen befreit und aus Anilin umkrystallisirt. Hierbei wurde es in unverzweigten, gelben Nadeln[1]) erhalten, deren Schmelzpunkt oberhalb 350° liegt.

Die Analyse des völlig reinen gelben Körpers ergab:

I. Aus 0,1611 Grm. Substanz 0,4200 Grm. CO_2 und 0,0410 Grm. H_2O; = 71,10 % C und 2,84 % H.

Diese Analyse stimmt zwar nahezu auf das Anhydrid $C_{11}H_6O_3$ der Carbonsäure, welches verlangt: 70,97 % C und 3,23 % H; aber das völlig indifferente Verhalten des Körpers gegenüber allen Versuchen, ihn in die Carbonsäure zurückzuverwandeln, sprach gegen diese Formel.

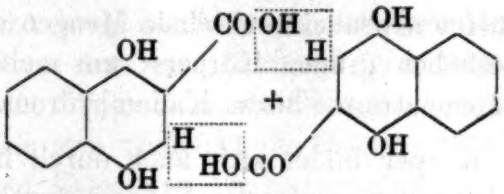
Die grosse Beständigkeit, der hohe Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit des neuen Körpers liessen vermuthen, dass sich mehrere Moleküle der Carbonsäure condensirt hätten, und die Beobachtung, dass der Körper in gelben Nadeln unzersetzt sublimirte, führte zu der Annahme, dass ein chinonartiger Körper entstanden sei.

Ein solcher könnte sich aus der Carbonsäure, die ja gleichzeitig eine Metaoxycarbonsäure ist, bilden in der Art, wie z. B. aus der Metaoxybenzoësäure das $\alpha_1\alpha_3$-Dioxyanthrachinon, (die Anthraflavinsäure) entsteht.

Es wurde also vermuthet, dass aus 2 Mol. der Carbonsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser

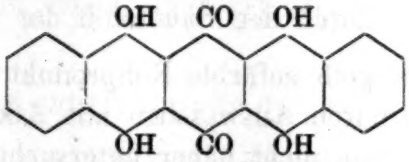
---

[1]) In einem Falle wurden diese gelben Nadeln merkwürdiger Weise bei der Esterificirung der Carbonsäure mittelst Salzsäure und Alkohol erhalten; doch gelang diese Darstellung später nie wieder.



$C_{11}H_8O_4$ + $C_{11}H_8O_4$

ein Körper



$= 2H_2O + C_{22}H_{12}O_6$

entstanden sei.

Die Analyse I würde ja genau wie für das Anhydrid der Carbonsäure $C_{11}H_6O_3$ auch für diesen Körper vom doppelten Molekulargewicht stimmen, doch ist es auffallend, dass zu wenig Wasserstoff gefunden wurde.

Ich sah mich daher veranlasst, zu untersuchen, ob nicht bei der freiwilligen Entstehung des Condensationsproduktes durch Oxydation die Hydroxylgruppen oxydirt worden wären, und erhitzte 0,35 Grm. des gelben Körpers mit 1 Grm. Natriumacetat und 15 Ccm. Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang am Rückflusskühler. Es resultirte ein gelber Brei von feinen Nadeln, der nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Eisessig in Wasser gegossen wurde.

Das getrocknete Reactionsprodukt wog 0,45 Grm., wurde aus 40 Ccm. Nitrobenzol umkrystallisirt, mit Alkohol ausgewaschen und so in hellgelben Nadeln erhalten, die zum Unterschied von denen des angewandten Körpers an den Enden büschelförmig verzweigt sind. Aus Xylollösung entstehen dieselben Krystalle; sie sind nach dem Trocknen stark elektrisch, sublimiren von etwa 260° an und schmelzen beim raschen Erhitzen oberhalb 300°; Sublimations- wie Schmelzpunkt liegen deutlich niedriger als beim Ausgangsmaterial.

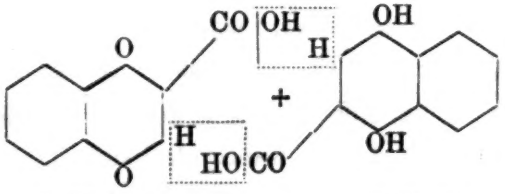
Die Analyse ergab aus 0,2190 Grm. Substanz 0,5501 Grm. CO_2 und 0,0629 Grm. H_2O; = 68,50 % C und 3,2 % H, und stimmt somit nur auf die Diacetylverbindung, welche noch dazu zwei Hydroxylwasserstoffe weniger enthält, nämlich $C_{26}H_{14}O_8$ mit berechneten 68,72 % C und 3,33 % H.

Aus dem Umstande, dass bei dieser durchgreifenden Acetylirung nur zwei Hydroxylgruppen substituirt wurden,

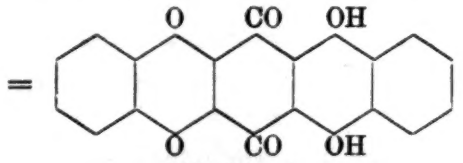
schliesse ich nun rückwärts, dass im Ausgangsmaterial auch nur zwei Hydroxyle vorhanden gewesen sein können.

Es hat also bei der Bildung des gelben Condensationsproduktes aus der Hydronaphtochinoncarbonsäure thatsächlich nicht nur eine Condensation, sondern gleichzeitig eine Oxydation stattgefunden, was ja bei Beschreibung der freiwilligen Entstehung des Körpers auch als Hauptbedingung angegeben ist; diese Oxydation ist aber nur partiell vor sich gegangen, da ja zwei Hydroxyle durch die Acetylirung noch als vorhanden nachgewiesen wurden.

Durch den Sauerstoff der Luft ist also zuerst ein Molekül der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure zu α-Naphtochinoncarbonsäure oxydirt worden, und dieses hat sich alsdann mit einem zweiten Molekül α-Hydronaphtochinoncarbonsäure condensirt nach dem Schema:



$C_{11}H_8O_4$ + $C_{11}H_8O_4$



$= 2H_2O + C_{22}H_{10}O_6$.

Für die Formel $C_{22}H_{10}O_6$ berechnet sich C = 71,38 %; H = 2,53 %, und stimmt darauf die obige Analyse I mit C = 71,10 %; H = 2,84 % sehr gut.

Ausser dem durch die Acetylirung erbrachten Beweis für das Vorhandensein zweier Hydroxyle führe ich noch die weitere Beobachtung an, dass das gelbe Condensationsprodukt mit Natronlauge ein orangefarbenes, schwer lösliches Natriumsalz giebt.

Die anfangs vermuthete Verbindung $C_{22}H_{12}O_6$ mit vier Hydroxylen ist indessen vielleicht in den leichter löslichen grünen Körpern zu suchen, welche bei der Reinigung des vorliegenden gelben Körpers entfernt wurden; denn dieselben lösen sich zum Theil in Natronlauge mit rother Farbe.

b) $C_{22}H_8O_6$.

Behufs Darstellung grösserer Mengen des Condensationsproduktes wurde nun versucht, die „Ruficondensation" der Carbonsäure, wie üblich, mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure auszuführen.

Die Carbonsäure löst sich, wie schon oben erwähnt, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen heller, und es scheiden sich gelbe Nadeln des Reactionsproduktes aus, während gleichzeitig ein Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Viel heftiger ist die Entwicklung der schwefligen Säure, und viel schneller verläuft die Condensation, wenn die Lösung der Carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure auf ca. 70° erwärmt wird. Nach einiger Zeit wird mit Wasser verdünnt, und es scheiden sich alsdann grünlich gelbe Flocken des Condensationsproduktes aus, während die bereits mit entstandenen Sulfosäuren sich im Wasser lösen.

Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde die Substanz entweder direct aus Anilin umkrystallisirt (I), oder erst sublimirt und dann aus Nitrobenzol umkrystallisirt (II) und in beiden Fällen in unverzweigten gelben Nadeln erhalten. Die Analysen dieser beiden Produkte ergaben:

I. Aus 0,1846 Grm. Substanz 0,4836 Grm. CO_2 und 0,0498 Grm. H_2O; = 71,40 % C und 3,0 % H.

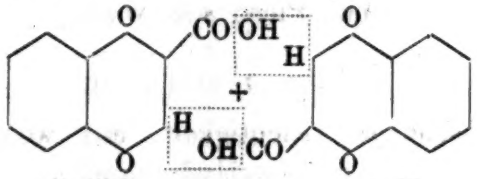
II. Aus 0,2997 Grm. Substanz 0,7841 Grm. CO_2 und 0,0736 Grm. H_2O; = 71,36 % C und 2,73 % H; während für $C_{22}H_{10}O_6$ verlangt werden: 71,38 % C und 2,53 % H und für die hydroxylfreie Verbindung $C_{22}H_8O_6$ sich berechnen: 71,73 % C und 2,17 % H.

Ich nahm nach meinen Analysen und all dem Vorigen an, dass wieder der Körper $C_{22}H_{10}O_6$ mit zwei Hydroxylen entstanden sei, indem zunächst die Schwefelsäure ein Molekül der Carbonsäure oxydirte nach der Gleichung

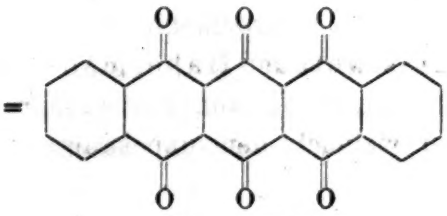
$$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\COOH\\OH\end{cases} + H_2SO_4 = C_{10}H_5\begin{cases}O\\COOH\\O\end{cases} + SO_2 + H_2O,$$

und dass dann die so gebildete Chinoncarbonsäure sich mit unveränderter Carbonsäure condensirte, wie oben ausgeführt wurde.

Hartenstein[1]) hat aber später gefunden, dass der durch die energische Einwirkung der Schwefelsäure entstandene Körper zum Unterschiede von dem unter a) beschriebenen, durch freiwillige Oxydation entstandenen, keine Hydroxylgruppen mehr enthält, sondern nur Chinonsauerstoffatome, dass also die Oxydation in beiden sich verbindenden Molekülen vor sich gegangen ist und dem Schwefelsäureprodukt die Formel $C_{22}H_8O_6$ zuzusprechen ist.



$C_{11}H_6O_4$ + $C_{11}H_6O_4$



$= H_2O + C_{22}H_8O_6.$

c) Sulfonsäuren.

Die bei der Schwefelsäurecondensation entstehenden sulfurirten Verbindungen des Condensationsproduktes sind in conc. Schwefelsäure und in reinem Wasser leicht löslich, nicht aber in einer verdünnten Schwefelsäure von gewisser Concentration. Sie werden daher beim allmählichen Zusatz starker Schwefelsäure zu den Waschwässern leicht erhalten in Gestalt von gelben Flocken.

Die Weiteruntersuchung dieser gewiss äusserst wichtigen Verbindungen musste leider bisher wegen Uebertrittes des Verfassers in die Praxis unterbleiben.

d) Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$.

Wird das gelbe Condensationsprodukt in indifferenter Atmosphäre über Zinkstaub destillirt, so erhält man ein Sublimat von gelblichen Blättchen mit starker, grüner Fluorescenz.

[1]) Hartenstein, Dissert., Jena 1892.

In dieser Substanz, die leider wegen der geringen dargestellten Menge von mir nicht weiter untersucht werden konnte, muss der Stammkohlenwasserstoff dieser Körper $C_{22}H_{14}$ mit normaler Kettung vorhanden sein,

$= C_{22}H_{14}$,

den man als Dinaphtanthracen bezeichnen könnte, und der identisch oder isomer mit Picen sein wird.[1])

e) Schlussbemerkung.

Die überraschende Leichtigkeit, mit welcher sich die Ruficondensation bei der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure vollzieht, lässt es merkwürdig erscheinen, dass die Condensation mit der Gentisinsäure = Hydrochinoncarbonsäure noch nicht durchgeführt ist. Hlasiwetz und Habermann (Ann. Chem. 180, 347) erhielten bei der Destillation von Gentisinsäure einen „purpurrothen Dampf", der vielleicht dem unbekannten Condensationsprodukt entsprach.

Alkyl-α-Hydronaphtochinone.

Wie schon oben erwähnt, schmelzen die alkylirten α-Hydronaphthochinoncarbonsäuren unter Abspaltung von Kohlensäure Da hierbei die bisher nicht dargestellten Monoalkylverbindungen des α-Hydronaphtochinons entstehen mussten, wurde die Reaktion weiter verfolgt.

a) Monomethyl-α-Hydronaphtochinon,

$$C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}.$$

0,510 Grm. methylirte Säure verloren beim Schmelzen 0,101 Grm. CO_2 = 19,8 % CO_2, während für 1 Mol. CO_2 sich berechnen 20,19 %.

Die Schmelze wurde aus Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisirt, welcher Zusatz nicht wegbleiben darf, da sonst durch Oxydationswirkung der Luft ein weiter unten beschriebener blauer Körper entsteht. Nach dem

[1]) Von Hartenstein (Dissert.) wurde er rein dargestellt und als Isopicen erkannt.

Abfiltriren entstand eine weisse Emulsion, die nach einiger Zeit lange, farblose Nadeln mit geraden Endflächen des Monomethyl-α-Hydronaphtochinons abschied.

0,1815 Grm. gaben 0,5044 Grm. CO_2 und 0,0949 Grm. H_2O; = 75,80 % C und 5,81 % H, während

$$C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$$

erfordert: = 75,87 % C und 5,75 % H.

Der Schmelzpunkt desselben liegt zwar bei 125°, doch schmilzt es auch unter heissem Wasser; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ähnlich dem α-Hydronaphtochinon mit violettrother Farbe; aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Eisenchlorid in prachtvoll kornblumenblau gefärbten Flocken gefällt.

Zum Vergleich wurde nun auch α-Hydronaphtochinon direct methylirt, indem z. B. 8 Grm. desselben in Methylalkohol gelöst, mit 2 Grm. festem Aetznatron und 7,2 Grm. Jodmethyl am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Jodmethyls erhitzt wurden. Nachdem hierauf der Methylalkohol mit Wasserdämpfen abdestillirt worden war, erstarrte der Kolbeninhalt beim Abkühlen zu einem Harzkuchen, welchem nach scharfem Abpressen und Trocknen zwischen Fliesspapier die methylirten Produkte durch Schwefelkohlenstoff entzogen wurden, während unverändertes α-Hydronaphtochinon ungelöst zurückbleibt. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde alsdann zur Trockne gebracht und der verbleibende Rückstand mit kaltem Alkohol übergossen. Dabei löst sich nur die gesuchte Monomethylverbindung, welche nunmehr durch Eingiessen in viel Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure sofort rein, vom Schmelzpunkt 125° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt ca. 12 % der Theorie.

b) Dimethyl-α-Hydronaphtochinon,

$$C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}.$$

Der in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Rückstandes von der Schwefelkohlenstofflösung ist in Wasser und in Alkalien unlöslich, dagegen ausserordentlich leicht löslich in Benzol

leicht auch in Schwefelkohlenstoff, aus welchem er in monoklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 85° krystallisirt, welche die Flächen $\infty P\infty . \infty P\infty . OP . P\infty$ zeigen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure hat rothviolette Farbe.

Nach seiner Entstehungsweise und nach obigen Eigenschaften, zu welchen noch die leichte Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen hinzutritt, ist dieser Körper als Dimethyl-α-Hydronaphtochinon

$$C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

aufzufassen.

c) Monoäthyl-α-Hydronaphtochinon,

$$C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_5\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}.$$

Durch einfaches Schmelzen der äthylirten Carbonsäure wird infolge Abspaltung von Kohlensäure das Monoäthyl-α-Hydronaphtochinon

$$C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$$

erhalten.

Dasselbe ist schwer löslich in heissem Wasser, unter welchem es schmilzt und aus dem es beim Erkalten nach vorhergehender Emulsionsbildung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 90° krystallisirt.

Die einmal geschmolzene Verbindung bleibt nach dem Erkalten oft noch tagelang ölig.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine blaugrüne Fällung.

Die Analyse ergab bei gut stimmendem Wasserstoff 1% Kohlenstoff zu wenig (75,6% statt 76,6%) wegen der zu geringen Menge untersuchter Substanz, doch kann bei der völligen Analogie mit der Methylverbindung kein Zweifel an der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ obwalten.

d) Untersuchung des blauen Oxydationsfarbstoffes aus Monomethyl-α-Hydronaphtochinon.

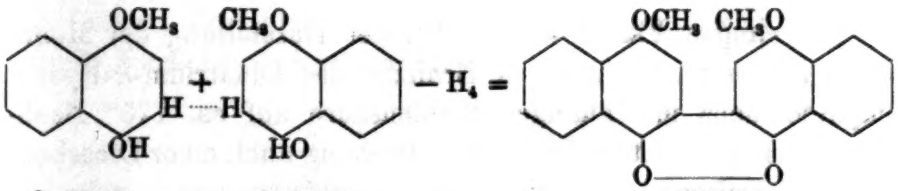
Durch Oxydation des Monomethyl-α-Hydronaphtochinons in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid, oder in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft oder durch Ferricyankalium u. s. w. entsteht, wie oben erwähnt, ein blauer Farbstoff, der aus Pyridin oder Eisessig in prachtvollen blauen Prismen krystallisirt, welche kugelig gruppirt sind, und die nach dem Trocknen schönen Kupferglanz besitzen.

Der Schmelzpunkt wurde im Röhrchen zu 258°, im Roth'schen Apparat zu 259,5° gefunden, corrigirt 264,5°.

Die Analyse ergab aus 0,2880 Grm. Substanz 0,8108 Grm. CO_2 und 0,1251 Grm. H_2O; = 76,75 % C und 4,83 % H.

Diese Analyse stimmt auf die um 2 Wasserstoffatome verminderte Formel des Ausgangsmaterials, nämlich $C_{11}H_8O_2$ oder deren Doppeltes $C_{22}H_{16}O_4$ mit 76,78 % C und 4,65 % H.

Die Schwerlöslichkeit des Farbstoffes und sein hoher Schmelzpunkt deuten darauf hin, dass thatsächlich 2 Mol. des Methylhydronaphtochinons zusammengetreten sind, und da nach allen sonstigen Eigenschaften des Farbstoffes eine chinhydronähnliche Gruppirung ausgeschlossen war, blieb nur die Annahme, dass ein Dinaphtylderivat vorläge, und dass Bildung und Zusammensetzung des Farbstoffes in folgendem Schema ausgedrückt werden könne:



$C_{11}H_{10}O_2 + C_{11}H_{10}O_2 - H_4 = C_{22}H_{18}O_4$.

Durch alkalische Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Ammoniak oder Dextrin und Natronlauge, wird der Körper zu einer Leukoverbindung reducirt, die sich an der Luft sofort wieder blau färbt.

Diese Eigenschaft der Küpenbildung ermöglicht die Verwendung des Farbstoffes wie Indigo. Ungebeizte Baumwolle wird blau gefärbt, und die gefärbte Faser wird durch Salzsäure nicht verändert, während sie beim Kochen mit Soda-

lösung etwas heller wird. Der blaue Farbstoff bildet sich auch aus seinen Bestandtheilen auf der Faser, z. B. wenn ungebeizte Baumwolle, mit einer Lösung des Monomethyl-α-Hydronaphtochinons getränkt, der Luft ausgesetzt wird.

Während der blaue Farbstoff $C_{22}H_{16}O_4$ durch Eisessig nicht verändert wird, entsteht aus ihm beim Kochen mit schwächerer Essigsäure (von ca. 50 %—90 %) alsbald eine farblose, schön krystallisirende Verbindung, die nicht ohne Weiteres wieder in den Farbstoff übergeht.[1])

e) Blauer Aethyl-Farbstoff, $C_{24}H_{20}O_4$.

Das Monoäthyl-α-Hydronaphtochinon,

$$C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases},$$

wurde ebenfalls noch durch directe Aethylirung hergestellt und giebt ganz den gleichen blauen, homologen Aethylfarbstoff $C_{24}H_{20}O_4$.

α-Hydronaphtochinon-o-Dicarbonsäure,

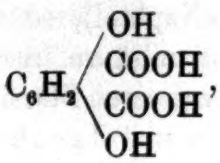
$$C_{12}H_8O_6 = C_{10}H_4\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\\OH\end{cases}.$$

In einigen Fällen wurden bei der Darstellung der Monocarbonsäure nach längerem Erhitzen des Dinatrium-α-Hydronaphtochinons mit flüssiger Kohlensäure auf ca. 175° Beobachtungen gemacht, welche auf Entstehung auch einer Dicarbonsäure hinweisen.

Der Autoklaveninhalt zeigte beim Auflösen in Wasser eine starke, grüne Fluorescenz, welche ganz ebenso den alkalischen Lösungen der Hydrochinondicarbonsäure,

---

[1]) Die weitere Verfolgung dieses Körpers (Acetylverbindung?) wurde verschoben, musste wegen Uebertritts in die Praxis später unterbleiben und wird erst jetzt weitergeführt. Ein Zusammenhang dieses Körpers mit dem durch Knapp und Schultz aus α-Naphtochinon hergestellten ist höchst wahrscheinlich.



eigen ist.

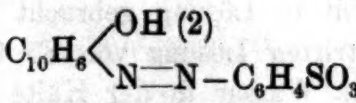
Wurde die aus derartigen Einschlüssen erhaltene Rohsäure in kaltem Alkohol gelöst, so blieb der diese Fluorescenz verursachende Körper ungelöst zurück. Derselbe wurde zunächst aus Eisessig umkrystallisirt, dann in alkoholischer, mit etwas Eisessig versetzter Lösung durch Thierkohle entfärbt und dadurch in haarfeinen, farblosen Nadeln erhalten.

Dieselben schwärzen sich bei ca. 220° und schmelzen gegen 280° unter theilweiser Sublimation von gelben Nadeln. Die alkoholische Lösung des reinen Körpers zeigt schwach grüne, die Eisessiglösung schwach violette, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure eine intensiv grüne Fluorescenz, welche viel intensiver ist als die der p-Dioxy-Terephtalsäure, aber nach einiger Zeit verschwindet unter Abscheidung eines gelben Körpers. In Alkalicarbonatlösung ist diese vermuthliche Dicarbonsäure unter Entwicklung von Kohlensäure mit gelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz löslich, welch letztere an der Luft jedoch nach einiger Zeit verschwindet.

Die geringe Ausbeute an diesem Produkt verhinderte leider die Anstellung von weiteren Untersuchungen, zumal da es nicht gelang, die Ausbeuten durch längeres Erhitzen des Autoklaven auf höhere Temperaturen zu steigern; es trat schon bei 200° starke Verkohlung im Autoklaven ein.

II. β-Hydronaphtochinon.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des β-Hydronaphtochinons diente das Natriumsalz der β-Naphtol-azobenzolsulfosäure,



das Orange II Poirrier.

Da der unter diesem Namen bezogene Farbstoff sich indessen als ein anderer erwies (er lieferte bei der Reduktion Anilin statt Sulfanilsäure und kein in Salzsäure schwerlösliches

salzsaures α-Amido-β-Naphtol), so wurde der Farbstoff aus β-Naphtol und Diazosulfanilsäure frisch hergestellt.

Zur Vermeidung der grossen Flüssigkeitsmengen, wie solche in der von Liebermann und Jacobson[1]) herrührenden Vorschrift zur Bereitung dieses Farbstoffes angegeben sind, ferner zur Vermeidung des damit verbundenen Aussalzens und des beschwerlichen Abfiltrirens des Farbstoffes wurde folgender Weg als besser eingeschlagen:

Es werden einerseits 33 Grm. β-Naphtol und 19 Grm. Aetznatron in 250 Ccm. Wasser gelöst; andererseits 40 Grm. Sulfanilsäure mit 12 Grm. Natriumcarbonat bei 25°—30° in 300 Ccm. Wasser. Zu letzterer Lösung werden 17 Grm. Natriumnitrit in 50 Ccm. Wasser hinzugefügt und das Gemisch bei etwa 30° mit abgekühlter Schwefelsäure (24 Grm. H_2SO_4 + 150 Ccm. Wasser) angesäuert. Der entstandene Brei von Diazosulfanilsäure wird nun langsam bei etwa 20° in die zuerst dargestellte Lösung von β-Naphtolnatrium eingetragen und es resultirt alsdann eine Lösung von 80 Grm. Farbstoff in 750 Ccm. Wasser, welche gerade die richtige Concentration besitzt, um nach dem von Witt angegebenen Verfahren der Normalreduction unterworfen zu werden. Die Farbstofflösung wurde zum Sieden erhitzt und in eine vorgewärmte Lösung von 120 Grm. Zinnchlorür in 300 Ccm. roher, concentrirter Salzsäure eingegossen. Nach nochmaligem Aufkochen wurde heiss filtrirt und zu dem Filtrat eine Menge von ca. 300—400 Ccm. roher concentrirter Salzsäure zugesetzt. Es fiel sofort ein dicker, weisser Niederschlag von Krystallen des salzsauren α-Amido-β-Naphtols aus, der nach dem ruhigen Abkühlen bis auf ca. 20° filtrirt wurde. Die Ausbeute ist quantitativ; Zinn und Sulfanilsäure sind nicht vorhanden.

Zur Darstellung des β-Naphtochinons wurden 50 Grm. des vorstehenden sauren Salzes in 2 Liter Wasser mit 60 Grm. conc. Schwefelsäure kalt in Lösnng gebracht und nach dem Filtriren mit einer filtrirten Lösung von 85 Grm. Natriumbichromat in 250 Ccm. Wasser in der Kälte versetzt. Das sofort ausfallende bräunlichgelbe β-Naphtochinon wurde rasch abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

---

[1]) Liebermann u. Jacobson, Ann. Chem. 211, 61.

Die Ausbeute beträgt ca. 70 % und das Chinon ist sofort rein; ein Zusatz von schwefliger Säure vor der Oxydation nach Stenhouse und Groves ist bei raschem Arbeiten wie oben nicht nöthig.

An dieser Stelle sei noch eine bisher nicht veröffentlichte Eigenschaft des β-Naphtochinons erwähnt: dasselbe löst sich nämlich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, genau wie das Phenanthrenchinon, mit welchem es ja viel Aehnlichkeit im Bau und Verhalten besitzt.

Die Reduktion zu β-Hydronaphtochinon erfolgte durch Eintragen des Chinons in starke schweflige Säure nach Liebermann[1]) und ergab das β-Hydronaphtochinon vom richtigen Schmelzpunkt 60°. Freilich lässt die Ausbeute sehr zu wünschen übrig wegen seiner leichten Veränderlichkeit (Bildung von Dinaphtylderivaten) in Gegenwart von Säuren.

In Schwefelsäure löst sich das reine β-Hydronaphtochinon ebenfalls mit grüner Farbe.

Die Alkaliverbindungen, wie:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix},$$

wurden gewonnen, indem das β-Hydronaphtochinon in alkoholischer Lösung im Wasserstoffstrome mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge versetzt und eingedampft wurde. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome, während dessen die Temperatur unbeschadet bis 230° steigen darf, stellt die Natriumverbindung ein gelbes Pulver dar, welches an der Luft sofort grün wird.

Ganz ebenso verhält sich das Kaliumsalz

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}.$$

β-Hydronaphtochinon-Monocarbonsäure

$$C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix}.$$

Das staubtrockne Natrium- oder Kaliumsalz $C_{10}H_6\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$ wurde, wie oben bei der α-Verbindung beschrieben, mit flüs-

[1]) Liebermann, Ann. Chem. 211, 58.

siger Kohlensäure eingeschlossen und erhitzt. Dabei entstand bei 130° wie bei 150° und bei ca. 20stündigem Erhitzen jedes Mal dasselbe Produkt.

Da die wässrige Lösung des Autoklaveninhalts sich, namentlich beim Erwärmen, rasch an der Luft oxydirte, so wurde das Produkt sofort in verdünnte Salzsäure, der etwas schweflige Säure zugesetzt war, eingetragen und hierdurch die gebildete Säure in gelben Flocken ausgefällt. Dieselben wurden zur Reinigung vom Hydrochinon nochmals in mit Natriumsulfit versetzter Sodalösung aufgelöst und daraus durch Salzsäure reingelb abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Säure gelbe Krystalle, welche bei 215° unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab aus 0,2481 Grm. 0,5869 Grm. CO_2 und 0,0911 Grm. H_2O; = 64,52 % C und 4,08 % H.

Für die Monocarbonsäure,

$$C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5\begin{cases}OH\\OH\\COOH\end{cases},$$

berechnet: = 64,71 % C und 3,92 % H.

In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefgrüner Farbe; ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann blutroth gefärbt. Feuchte Säure färbt sich an der Luft grünlich.

Da die gelbe Farbe der Säure ungewöhnlich ist, so könnte vielleicht die Vermuthung Platz greifen, dass es doch eine Chinoncarbonsäure sei. Dies wird aber widerlegt ausser durch die Analyse durch die Färbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung und durch die vorgenommene Acetylirung.

Acetylirung der β-Hyronaphtochinon-Monocarbonsäure.

Durch einstündiges Erhitzen von 0,5 Grm. der gelben Säure mit dem gleichen Gewicht entwässertem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, Verdünnen der Lösung mit Eisessig und Eingiessen in Wasser wurde ein farbloses Acetylprodukt in federartig gruppirten Nadeln erhalten.

Dasselbe wurde durch Auflösen in Sodalösung von etwaigen nicht mehr säureartigen Bestandtheilen getrennt und mit Salzsäure wieder gefällt, in Eisessig gelöst und nach dem Filtriren durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht.

Ich erhielt auf diese Weise farblose Nadeln, welche bei 185° anfangen, Kohlensäure abzuspalten und allmählich zusammenzuschmelzen.

Die Analyse ergab aus 0,2366 Grm. 0,5428 Grm. CO_2 und 0,0901 Grm. H_2O; = 62,57 % C und 4,17 % H.

Für

$$C_{15}H_{12}O_6 = C_{10}H_5\begin{cases}OCOCH_3\\OCOCH_3\\COOH\end{cases}$$

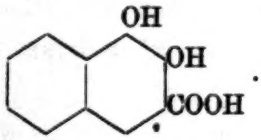
berechnet: = 62,50 % C und 4,17 % H.

Es ist somit die Diacetyl-β-Hydronaphtochinon-Monocarbonsäure entstanden, im Gegensatz zu dem Verlauf der Acetylirung der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure, welche nur eine Acetylgruppe einzuführen gestattete und dann Kohlensäure abspaltete.

Diese Diacetylcarbonsäure löst sich in heissem Wasser und wird aus dieser milchig blau opalisirenden abgekühlten Lösung in büschelförmig verwachsenen Nadeln erhalten. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach, beim Erhitzen stärker gelb gefärbt.

Zur Constitution.

Die gelbe β-Hydronaphtochinoncarbonsäure muss nach ihrer Entstehungsweise durch die Schmitt'sche Reaction die Carboxylgruppe in der β_2-Stellung haben nach folgendem Schema:

$C_{11}H_8O_4$ = 

Dieselbe wurde später von Möhlau und Kriebel weiter aufgeklärt. (Vgl. Einleitung).

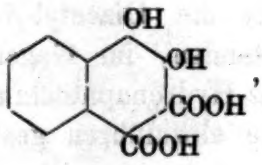
β-Hydronaphtochinon-Dicarbonsäure,

$$C_{62}H_8O_6 = C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\\COOH\end{matrix}.$$

Um zu constatiren, ob bei Einwirkung von Kohlensäure unter Druck bei höherer Temperatur aus dem trocknen β-Hydronaphtochinonkalium eine Dicarbonsäure entsteht, wurde die Temperatur während 4 Stunden auf 200° gehalten.

Der Autoklaveninhalt vertrug im Gegensatz zu der α-Verbindung diese Temperatur unter Kohlensäuredruck ohne Zersetzung und zeigte eine Gewichtszunahme, welche grösser war, als die für den Eintritt nur eines Carboxyls berechnete.

Es ist somit die wenigstens theilweise erfolgte Bildung einer Dicarbonsäure,

$C_{12}H_8O_6 =$ 

,

anzunehmen.

Vor Aufarbeitung des hierbei erhaltenen Produktes musste Verfasser jedoch die Arbeit wegen Eintritts in die Praxis abbrechen, so dass die Frage bis heute noch offen ist.

Schwientochlowitz, O/S., April 1899.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.)

Beiträge zur Kenntniss der Purinbasen;

von

Dr. Adolf Jolles,

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

(Erste Mittheilung.)

Die Purinbasen sind schon zu wiederholten Malen, meistens zum Zwecke der Constitutionsbestimmung, der Einwirkung von solchen Reagentien unterworfen worden, welche eine Aufspaltung des Kernes in gewisse Bruchstücke bewirken.

Je nach der Art und Einwirkung des Reagens wurden mannigfache Spaltungsprodukte erhalten; als Reaktionen seien z. B. folgende angeführt: Eine Zerlegung des Purinkernes in einen Alloxankern und Harnstoff gelang Kossel[1]); diese Reaction wurde von ihm auch auf das Guanin ausgedehnt, wobei aber kein Alloxan, sondern Parabansäure und Guanidin resultirte. Thoiss[2]) ist bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Adenin zu keinerlei Produkten gelangt, die als Resultate eines glatten Zerfalles dieses Körpers aufgefasst werden können.

Eine weitgehende Zerlegung der Harnsäure durch Fäulniss führte quantitativ zu Kohlensäure und Ammoniak über Harnstoff und vielleicht carbaminsaures Ammon als Zwischenprodukte.[3])

Eine in ganz anderer Richtung verlaufende Reaction lehrte Martin Krüger kennen, indem er durch Salzsäure, in anderen Fällen durch Salzsäure und chlorsaures Kali als Spaltungsprodukte ein Glycocoll resp. ein Methyl-Glycocoll erhielt, während der restliche Stickstoff in Form von Ammoniak oder Methylamin auftrat.[4]) Neuerdings wurden bei bromirten Derivaten,

---

[1]) Z. physiol. Chem. 10, 258.
[2]) Das. Bd. 13.
[3]) F. u. L. Sestini, Ber. 23, Refer. S. 331.
[4]) Z. physiol. Chem. Bd. 16 u. 18.

wie z. B. Bromadenin und Bromhypoxanthin, Alloxan und Harnstoff erhalten.

Bei dieser Verschiedenheit des Reactionsverlaufes, je nach den Reagentien, war es für mich von Interesse, die Einwirkung von Permanganat in saurer Lösung auf Purinderivate zu studiren, nachdem es mir bereits gelungen war, auf diesem Wege zu einer quantitativen Zerlegung der Harnsäure in Harnstoff zu gelangen. Die Anwendung derselben Methode — selbstverständlich mit den durch die Umstände gebotenen Veränderungen — ergab Resultate, welche im Grossen und Ganzen in Uebereinstimmung stehen mit jenen Vorstellungen, die man jetzt bezüglich der Constitution der Purinderivate als richtig annimmt, und welche den Zusammenhang dieser Körperclasse mit den Ureïden gut veranschaulichen.

Ausserdem wird sich vielleicht auf Grund dieser Resultate ein weiterer Ausbau der Methodik des Nachweises und der quantitativen Bestimmung dieser Basen bewerkstelligen lassen.

Das Verfahren, nach dem ich gearbeitet habe, lehnt sich an das von mir bereits bei der quantitativen Harnsäurebestimmung verwendete an[1]), nur sind hier wegen der Verschiedenheit der zu erwartenden Spaltungsprodukte Modificationen nothwendig geworden, so dass ich nachstehend den Gang des Verfahrens folgen lasse.

Beschreibung des Verfahrens.

0,4—0,6 Grm. Substanz wurden abgewogen, in ein Becherglas von etwa 600 Ccm. Inhalt gebracht, mit ca. 400 Ccm. destilirtem Wasser versetzt, 10 Ccm. concentr. Schwefelsäure vom spec. Gewichte 1,84 hinzugesetzt, auf dem Drahtnetze erwärmt und Permanganatlösung (circa 4 Grm. pro Liter) allmählich hinzugesetzt. Zu Beginn des Erwärmens kann der Zusatz der Permanganatlösung cubikcentimeterweise erfolgen; sobald sich die Lösung langsam zu entfärben beginnt, setzt man das Permanganat nur tropfenweise so lange hinzu, bis der letzte Permanganatzusatz nach $^1/_4$- bis $^1/_2$-stündigem Kochen nicht verschwunden ist. Es ist darauf zu achten, dass während der Oxydation die Concentration der Lösung durch zeitweiliges

[1]) Z. physiol. Chem. 29, Heft 3.

Nachfüllen mit destillirtem Wasser annähernd gleich erhalten bleibe; es empfiehlt sich, das Becherglas während der Oxydation mit einem Uhrglase bedeckt zu halten. Sobald nach dem $^1/_2$-stündigen Kochen die Färbung der Permanganatlösung nicht verschwunden ist, entfärbt man den Ueberschuss von Permanganat mit einigen Tropfen sehr verdünnter Oxalsäure. Hierauf füllt man den Inhalt des Becherglases in einen $^1/_2$-Liter-Kolben, spült nochmals mit destillirtem Wasser nach und kühlt den Inhalt des Kolbens ab.

Nunmehr setzt man allmählich Lauge hinzu, wobei nach jedesmaligem Zusatze der Lauge umgeschüttelt und gekühlt wird. Sobald das Mangan auszufallen beginnt, unterbricht man den Zusatz der Lauge und füllt den Inhalt des Kolbens mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Von dieser Lösung werden nun folgende Bestimmungen durchgeführt:

I. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffes.

100 Ccm. der Lösung werden in das Schüttelgefäss des Azotometers gebracht, dann bringt man in das kleine Hartgummigefäss ca. 30—40 Ccm. Bromlauge (25 Grm. Brom und 80 Grm. NaOH auf $^1/_2$ Liter aufgefüllt) und geht im Uebrigen so vor, wie ich es bereits in extenso bei der volumetrischen Bestimmung der Harnsäure angegeben habe.

II. Stickstoff-Bestimmung im Phosphorwolframsäureniederschlage.

100 Ccm. der Lösung werden in ein Becherglas gebracht, mit der oben angegebenen Bromlauge versetzt, mit einem Uhrglase bedeckt und umgerührt. Nach ca. einstündigem Stehen ist die Gasentwicklung vollkommen beendet. Nunmehr bringt man in das Gefäss einen Ueberschuss von Salzsäure, kocht das Brom aus, bis nach vollkommener Austreibung des Broms die Flüssigkeit ganz farblos erscheint. Nunmehr setzt man nach dem Abkühlen einen Ueberschuss an salzsäurehaltiger Phosphorwolframsäure[1]) hinzu, wobei in Anwesenheit fällbarer Substanzen sofort eine milchweisse Fällung auftritt. Nach

[1]) 2—3 Grm. feste Phosphorwolframsäure werden unter Zusatz von Salzsäure gelöst und event. filtrirt.

24-stündigem Stehen wird der abgeschiedene Niederschlag filtrirt, wobei der noch am Glase haftende Niederschlag mit Hülfe des Filtrates auf das Filter gebracht wird. Hierauf wird der Niederschlag sammt Filter getrocknet, und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

III. Bestimmung des Harnstoffes.

100 Ccm. der Lösung werden mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers verdünnt, mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, am Wasserbade erwärmt, bis die Lösung farblos wird, dann die Lösung etwas eingedampft und hierauf unter Zusatz von etwas Phenolphtalein mit alkoholischer Natronlauge (30 Grm. reines Ätznatron in wenig Wasser gelöst und mit 95 proc. Alkohol auf 1 Liter aufgefüllt) versetzt, bis eine schwache Rothfärbung eintritt. Hierauf säuert man mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure an, wobei die Rothfärbung verschwindet. Nunmehr lässt man die Lösung circa 2 Stunden lang stehen, wobei sich ein Theil der Salze ausscheidet, filtriert hierauf und wäscht den Niederschlag mit absolutem Alkohol mehrmals aus. Das Filtrat wird auf circa 20 Ccm. auf dem Wasserbade eingedampft, abkühlen gelassen und abermals mit 100 Ccm. absolutem Alkohol versetzt. Nach mehrstündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Salze neuerdings filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird abermals auf ein kleines Volumen eingedampft, und der weitere Vorgang so oft wiederholt, bis das eingedampfte und abgekühlte Filtrat keine Ausscheidung von Salzen mehr zeigt. Nunmehr fügt man zu dem Rückstande ca. 100 Ccm. einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung hinzu, rührt um und lässt das bedeckte Glas bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang stehen. Alsdann wird filtrirt, mit dem Filtrate das Becherglas ausgespült, und der Niederschlag mit Aether ausgewaschen. Nunmehr wird das Filter sammt Niederschlag in einem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, und der Stickstoff nach Kjeldahl in bekannter Weise bestimmt.

Verhalten der Spaltungsprodukte der Purinbasen bei den einzelnen Bestimmungen.

I. Volumetrische Bestimmung. Durch Bromlauge wird aus Harnstoff und Ammoniak aller N entwickelt. Keinen N geben Glycocoll und Methylamin.

II. Durch Phosphorwolframsäure werden im Allgemeinen gefällt: Glycocoll, Ammoniak, Methylamin und unvollständig in sehr concentrirter Lösung Harnstoff.

Unter den hier eingehaltenen Bedingungen kommen Harnstoff und Ammoniak nicht in Betracht, nachdem sie durch die vorhergehende Behandlung mit Bromlauge eliminirt wurden. Dagegen findet sich im Phosphorwolframsäure-Niederschlage nahezu der gesammte Stickstoff des Glycocolls. Obwohl Glycocoll für sich durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird, so zeigt das durch die Einwirkung von Bromlauge auf Glycocoll erhaltene Produkt die Eigenschaft der quantitativen Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure. Glycocoll wurde überdies qualitativ durch die Kupferverbindung nachgewiesen. Zu diesem Zwecke wurde das jeweilige Oxydationsprodukt mit einem reichlichen Ueberschuss von $Ba(OH)_2$ versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine alkalischen Dämpfe nachweisbar waren. Hierauf wurde noch heiss Kohlensäure eingeleitet; ein Ueberschuss von Barythydrat hatte sich am Boden krystallinisch abgeschieden, daher wurde filtrirt, und im Filtrat noch einmal CO_2 eingeleitet, bis aller Baryt vollständig ausgefällt war. Hierauf wurde erhitzt, noch einmal filtrirt, und das Filtrat mit frisch gefälltem vollkommen alkalifreien Kupferoxyd gekocht. Vom Kupferoxyd wurde abfiltrirt, und die Flüssigkeit stark eingeengt, dabei trat immer mehr eine lasurblaue Färbung auf. Beim Erkalten der Flüssigkeit konnten einzelne blau gefärbte Nadeln von Glycocollkupfer nachgewiesen werden.

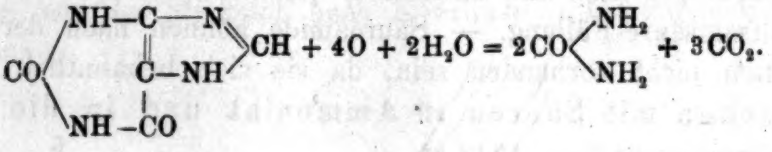
Das Methylamin wird — wie erwähnt — durch Brom nicht angegriffen und findet sich quantitativ in der Phosphorwolframsäure-Fällung. — Säureamide können nach der Oxydation nicht vorhanden sein, da sie sich bekanntlich beim Kochen mit Säuren in Ammoniak und in die ent-

sprechende Säure zersetzen. Versuche mit verschiedenen Säureamiden (Formamid, Acetamid, Benzamid) ergaben, dass die obige Reaktion in quantitativer Weise erfolgt. Somit kommen Säureamide hier nicht in Betracht. Die Identificirung des Methylamins erfolgte durch die Isonitril-Reaktion und die Analyse des Platin-Doppelsalzes.

III. Bezüglich der Abscheidung des oxalsauren Harnstoffes wurden Versuche angestellt, um einerseits die günstigsten Bedingungen für die Fällung zu ermitteln, und andererseits zu constatiren, ob irgend welche der hier in Betracht kommenden N-haltigen Spaltungsprodukte unter den angegebenen Verhältnissen mit Oxalsäure fallen. Hierbei stellte sich heraus, dass zur Erlangung richtiger Resultate eine neutrale oder höchstens sehr schwach saure Reaktion der alkoholischen Lösung beim Fällen mit ätherischer Oxalsäure-Lösung erforderlich ist. Nach den bisher bekannten Untersuchungen sind als Spaltungsprodukte der Purinkörper ausser Harnstoff noch Ammoniak, Methylamin, Glycocoll und Homologe zu erwarten. Versuche mit Gemischen der genannten Körper haben zweifellos ergeben, dass unter Einhaltung des beschriebenen Verfahrens die Fällung einer anderen Substanz als des Harnstoffes mittels Oxalsäure ausgeschlossen erscheint. Nichtsdestoweniger wurde die Identificirung des Harnstoffes durch Reindarstellung desselben aus dem Oxalate und Bestimmung des Schmelzpunktes vorgenommen.

Xanthin.

Da das Xanthin als 2,6-Dioxypurin sich von der Harnsäure nur durch einen Mindergehalt von einem Harnstoff unterscheidet, so verläuft der Zerfall des Xanthins bei der Einwirkung von Permanganat in schwach saurer Lösung analog wie bei der Harnsäure.



Analytische Belege.

1. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs.

0,16648 Grm. Xanthin wurden in Lauge gelöst, mit Schwefelsäure neutralisirt, hierauf 10 Ccm. conc. Schwefelsäure zugesetzt, mit Permanganat oxydirt und das Oxydationsprodukt auf 500 Ccm. aufgefüllt.

100 Ccm. der Lösung = 0,033296 Grm. Xanthin gaben 10,78 Ccm. N bei 18° und 750 Mm. B = 12,18 Mgrm. N.

	Berechnet für $C_5H_4N_4O_2$:	Gefunden:
N	36,842	36,59 %.

2. Nachweis, dass aller N in Harnstoff übergeführt wurde.

100 Ccm. der Lösung = 0,033296 Grm. Xanthin wurden in oxalsauren Harnstoff übergeführt.

Bei der Kjeldahl-Bestimmung wurden verbraucht 7,3 Ccm. Lauge = 0,512240 Grm. N = 36,76 % N.

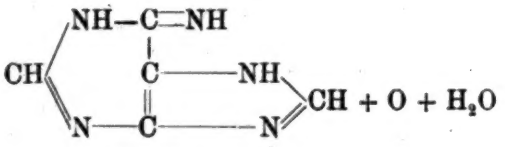
(Titer der Lauge: 97,505 Ccm. Säure = 209,32 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N.)

3. Geringe Mengen von Xanthin wurden wiederholt in oxalsauren Harnstoff übergeführt, die Niederschläge gesammelt, im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet und ein aliquoter Theil der Verbrennungsanalyse unterworfen.

0,1936 Grm. gaben 0,1648 Grm. CO_2 und 0,0861 Grm. H_2O.

	Ber. für $(CON_2H_4)_2C_2O_4H_2$:	Gefunden:
C	22,86	23,22 %.
H	4,76	4,94 „.

Adenin.



$$= 2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_2NH_2COOH + CO_2.$$

Da das Adenin aufzufassen ist als 6-Aminopurin, während das Molekül fast mit dem Purin gleich constituirt ist, so erklärt sich hieraus die Bildung von zwei Harnstoffen bei der Oxydation, während der fünfte Stickstoff in

Form von Glycocoll austritt. Der Mechanismus dieser Reaction lässt sich auf Grund unserer jetzigen Anschauungen über die Structur des Adenins vorläufig nicht einwandsfrei feststellen.

Analytische Belege.

Das Adenin verlor bei 100° 22,2 % H_2O.

0,3868 Grm. wasserhaltiges = 0,3007 Grm. Adenin wurden oxydirt, das Oxydationsprodukt auf 500 Ccm. aufgefüllt.

1. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs:

Je 100 Ccm. obiger Lösung wasserhaltigen = 0,03007 Grm. wasserfreien Adenins ergaben:

a) 11,5 Ccm. N bei 20° und 748 Mm. B.
b) 11,45 Ccm. N bei 20° und 748 Mm. B.

im Mittel 11,5 Ccm. N bei 20° und 748 Mm. B.
= 12,90 Mgrm. N = 42,90 % N.

2. 100 Ccm. der Lösung = 0,03007 Grm. Adenin wurden in oxalsauren Harnstoff übergeführt.

Bei der Kjeldahl-Bestimmung verbraucht 4,85 Ccm. Lauge = 12,963 Mgrm. N = 42,93 % N, also identisch mit dem volumetrisch gefundenen Stickstoff.

(Titer: 123,55 Ccm. Säure = 132,24 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N).

3. Bestimmung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages. 100 Ccm. der Lösung = 0,03007 Grm. Adenin wurden nach Eliminirung des Harnstoffes und nach Austreibung des Broms mit Phosphorwolframsäure versetzt.

Der Niederschlag verbrauchte bei der Kjeldahl-Bestimmung 1,2 Ccm Lauge, entsprechend 10,34 % N.

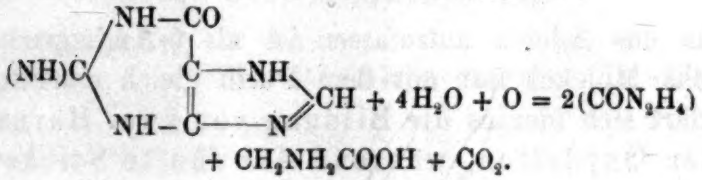
(Titer wie oben).

I.	N als Harnstoff	42,90 %
II.	N als Glycocoll	10,34 „
	Summa	53,24 %.

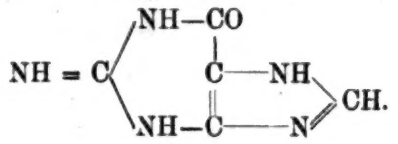
Berechnet für $C_5N_5H_5$:		Gefunden:
N	51,85 %	53,24 %.

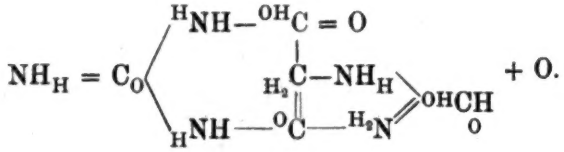
Verhältniss der N-Mengen I : II.
Gefunden 1 : 4. Theoretisch 1 : 4.

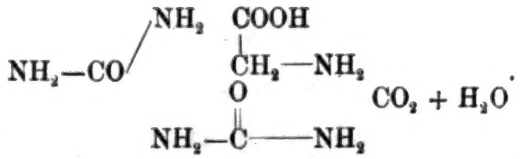
Guanin. (2-Amino-6-Oxypurin).



Die Oxydation mit gleichzeitiger Hydratation lässt sich nach folgendem Schema darstellen:

1.


2.


3.


Es werden also von den fünf Stickstoffen vier in Form von Harnstoff und ein Stickstoff als Glycocoll abgespalten unter Entwicklung von Kohlensäure.

Analytische Belege.

0,2502 Grm. Guanin wurden oxydirt, das Oxydationsprodukt auf 500 Ccm. aufgefüllt.

Je 100 Ccm. der Lösung = 0,02502 Grm. Guanin ergaben:

a) 8,13 Ccm. N
b) 8,28 Ccm. N } bei 20° und 748 Mm. B.,

im Mittel 8,205 Ccm. N bei 20° und 748 Mm. B.,
= 9,2306 Mgrm. N = 36,92 % N.

2. 100 Ccm. der Lösung = 0,02502 Grm. Guanin wurden in oxalsauren Harnstoff übergeführt.

Bei der Kjeldahl-Bestimmung verbraucht 3,45 Ccm. Lauge = 9,157 Mgrm. N = 36,6 % N, also identisch mit dem volumetrisch gefundenen Stickstoff.

(Titer: 123,55 Ccm. Säure = 132,24 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N.)

3. Bestimmung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages. 200 Ccm. der Lösung = 0,05004 Grm. Guanin wurden nach Eliminirung des Harnstoffes und nach Austreibung des Broms mit Phosphorwolframsäure versetzt.

Der Niederschlag verbrauchte bei der Kjeldahl-Bestimmung 1,8 Ccm. Lauge = 4,77 Mgrm. N, entsprechend 9,4 % N.

(Titer wie oben.)

I.	N als Harnstoff	36,6 %
II.	N als Glycocoll	9,4 „
	Summa	46,0 %.

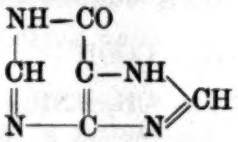
Berechnet für $C_5H_4N_4O$:	Gefunden:
N 46,04	46,0 %.

Verhältniss der N-Mengen I : II.

Gefunden 1 : 4. Theoretisch 1 : 4.

Hypoxanthin.

Das Hypoxanthin ist 6-Oxypurin



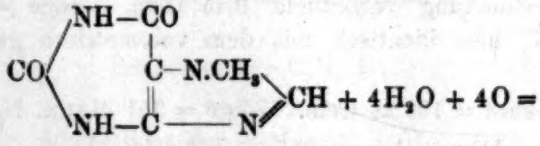
und zerfällt bei der Oxydation in Harnstoff und Glycocoll.

Da mir zur Zeit der Untersuchung genügende Mengen reiner Substanz nicht zur Verfügung standen, musste ich vorläufig von der quantitativen Untersuchung Abstand nehmen.

Heteroxanthin (7-Methylxanthin).

Das Heteroxanthin als methylirtes Xanthin zerfällt analog wie dieses, nur ist zu bemerken, dass der Eintritt der Methylgruppe bewirkt, dass bei der angewendeten Concentration der Säure — 10 Ccm. concentrirter Schwefelsäure auf ca. 400 Ccm. Wasser — ein Zerfall zu Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin stattfindet, so dass mittelst ätherischer Oxalsäurelösung keine Fällung resultirt. Die volumetrische Bestimmung erfährt hierdurch keine Beeinträchtigung.

Der Prozess lässt sich durch folgende Formel darstellen:



$$+ 4H_2O + 4O = 3NH_3 + NH_2CH_3 + 5CO_2.$$

1. Bestimmung des Gesammtstickstoffs.

	Gefunden:	Berechnet:
N	32,76	33,73 %.

2. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs:

0,3418 Grm. Substanz wurden auf 500 Ccm. aufgefüllt.

Hiervon 100 Ccm. = 0,06836 Grm. Substanz ergaben:
1. 14,54 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. B.,
2. 14,63 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. B.,

entsprechend:
1. 24,46 % N.
2. 24,61 „ N.

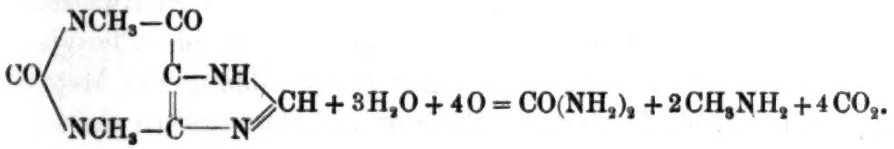
3. Harnstoff als oxalsaurer Harnstoff negativ.

4. Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 50 Ccm. obiger Lösung = 0,03418 Grm. Substanz verbrauchte bei der Kjeldahl-Bestimmung
1,66 Ccm. Lauge = 0,00278 Grm. N.
(Titer der Lauge: 209,32 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N.)

Theophyllin.

Das Theophyllin, als 1,3 Dimethylxanthin, verhält sich analog dem Heteroxanthin. Auch hier findet ein — allerdings nur theilweiser — Zerfall des Harnstoffs zu Ammoniak statt.



Der Harnstoff zerfällt zum Theil schon bei der Bildung in Ammoniak und Kohlensäure.

1. Bestimmung des Gesammtstickstoffs.

Gefunden:	Berechnet:
32,46	32,607 %.

2. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs.

0,3465 Grm. Substanz auf 500 Ccm. aufgefüllt.
50 Ccm. = 0,03465 Grm. Substanz ergaben:

1. 5,24 Ccm. N
2. 5,33 Ccm. N

} bei 23° und 751 Mm. B.

3. Stickstoff im oxalsauren Harnstoff.

100 Ccm. obiger Lösung = 0,069312 Grm. Substanz verbrauchten bei der Kjeldahl-Bestimmung des oxalsauren Niederschlages 2,25 Ccm. Lauge = 8,6 % N.
(Titer: 123,55 Ccm. Säure = 132,24 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N.)

4. Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 100 Ccm. obiger Lösung = 0,069312 Grm. Substanz verbrauchte bei der Kjeldahl-Bestimmung 4,42 Ccm. Lauge = 17,04 % N.

(Titer wie bei III.)

Paraxanthin (1,7-Dimethylxanthin).

Das Paraxanthin zerfällt unter den gleichen Bedingungen vollständig in Methylamin und Ammoniak. Wegen Mangels an reiner Substanz musste ich vorläufig von der quantitativen Untersuchung absehen.

Coffeïn (1, 3, 7-Trimethylxanthin).

Das Coffeïn hat als Trimethylxanthin drei durch Methyl substituirte Imidogruppen. Nach der Oxydation findet man von den vier Stickstoffen drei im Phosphorwolframsäurenieder-schlage, während der vierte in Form des oxalsauren Harnstoffs auftritt. Das Auffinden der drei Stickstoffe im Phosphor-wolframsäureniederschlage lässt sich durch Bildung von Methyl-amin einfach erklären. Die Bildung von Harnstoff ist vorläufig einwandsfrei nicht zu deuten. Eine allerdings durch keine bis-herige Erfahrung zu bestätigende Erklärung wäre die An-nahme der intermediären Bildung von Doppelmole-külen während des Oxydationsprocesses, derart, dass zur Bildung von Harnstoff ein zweites Molekül herangezogen wird, was die Möglichkeit gäbe, den symmetrischen Verlauf der Reaction zu erklären.

1. Bestimmung des Gesammtstickstoffs.

	Gefunden:	Berechnet:
N	28,78	28,86 %.

2. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs.

0,6642 Grm. Substanz auf 500 Ccm. aufgefüllt; 50 Ccm. = 0,06642 Grm. ergaben:

1. 4,10 Ccm. N
2. 4,31 Ccm. N

} bei 18° und 742 Mm. B.;

entsprechend

1. 6,94 % N.
2. 7,30 „ N.

3. Stickstoff im oxalsauren Harnstoff.

200 Ccm. obiger Lösung = 0,26568 Grm. Substanz verbrauchten bei der Kjeldahl-Bestimmung des oxalsauren Niederschlages 11,33 Ccm. Lauge = 0,01899 Grm. N = 7,15 % N.

(Titer der Lauge: 209,32 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N.)

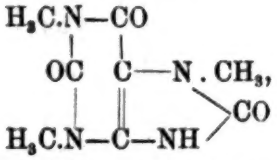
4. Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 100 Ccm. obiger Lösung = 0,1328 Grm. Substanz verbrauchte bei der Kjeldahl-Bestimmung 16,80 Ccm. Lauge = 0,02817 Grm. N = 21,20 % N.

(Titer der Lauge: 209,32 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N.)

Hydroxycoffeïn.

Das Hydroxycoffeïn ist 1,3,7-Trimethylharnsäure,



und verhält sich in Allem wie das Coffeïn.

1. Bestimmung des Gesammtstickstoffs.

	Gefunden:	Berechnet:
N	26,67	26,58 %.

2. Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs.

0,5562 Grm. Subst. auf 500 Ccm. aufgefüllt. 100 Ccm. = 0,11124 Grm. ergaben:

1. 6,48 Ccm. N,
2. 6,44 Ccm. N,

bei 16° und 742 Mm. B, entsprechend 6,56 % N.

3. Stickstoff im oxalsauren Harnstoff.

100 Ccm. obiger Lösung = 0,11124 Grm. Substanz verbrauchten bei der Kjeldahl-Bestimmung des oxalsauren Niederschlages 4,24 Ccm. Lauge, entsprechend 6,39 % N.

(Titer: 17,5 Ccm. Säure = 209,32 Ccm. Lauge = 351 Mgrm. N.)

4. Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlage.

Der Niederschlag aus 100 Ccm. obiger Lösung = 0,11124 Grm. Substanz verbrauchte bei der Kjeldahl-Bestimmung 13,45 Ccm. Lauge, entsprechend 20,57 % N.

(Titer: wie oben.)

Uebersicht der analytischen Ergebnisse.

Substanz	Stickstoff in Procenten					Bemerkungen
	theoretisch	gefunden	volumetrisch	als oxals. Harnstoff	im Phosphorwolframsäure-Niederschl.	
Harnsäure	33,33	33,32	33,15	33,35	—	
Xanthin	36,84	36,62	36,59	36,60	—	
Adenin	51,85	—	42,90	42,93	10,34	
Guanin	46,41	46,23	36,92	36,2	9,4	
Heteroxanthin	33,73	32,76	24,54	—	8,15	in verdünnter Säurelösung Harnstoffbildung
Theophyllin	32,61	32,57	16,83	8,63	17,04	
Coffeïn	28,85	28,78	7,16	7,05	21,08	Mit conc. Säure (30 Ccm.) dasselbe Ergebniss.
Hydrooxycoffeïn	26,67	26,58	6,56	6,39	20,57	

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Das Xanthin und die Harnsäure geben bei der Oxydation den gesammten Stickstoff als Harnstoff ab. Die untersuchten Aminoderivate der Purinreihe, das Adenin und Guanin, lassen von ihren fünf N-Atomen vier in Form von Harnstoff austreten, während das fünfte als Glycocoll erscheint. Eine Aenderung in der Art der Zersetzung tritt bei den methylirten Purinderivaten ein, indem ebenso viele N-Atome als Methylamin im Phosphorwolframsäure-Niederschlage erscheinen, als Methylgruppen vorhanden sind. Der übrige Stickstoff erscheint beim Coffeïn und Hydroxycoffeïn als Harnstoff, während bei den Mono- und Dimethyl-Xanthinen zwar Harnstoff auftritt, aber nicht in der theoretisch zu erwartenden Menge, sondern in mit der Säureconcentration abnehmenden Quantitäten. Der restliche Stickstoff wird als Ammoniak gefunden. Die Bildung von Harnstoff bei den nicht methylirten Derivaten ist durch Oxydation und Wasser-Anlagerung aus der für diese Körper angenommenen Con-

stitution erklärlich; hingegen mangeln uns derzeit noch die Anhaltspunkte, um die Bildung von Harnstoff aus dem Coffeïn oder Hydroxycoffeïn erklären zu können, nachdem im Molekül nur ein nicht methylirter N vorhanden ist. Wir sind somit genöthigt, die intermediäre Bildung zusammengesetzter Moleküle anzunehmen, obgleich auch damit ein vollständig befriedigendes Bild der Reaktion nicht gegeben ist.

Ueber Configuration und Systematik der aliphatischen Verbindungen;

von

F. Krafft.

Die wasserstoffreichen Fettkörper sind, vom Standpunkt der Molekularmechanik aus betrachtet, Rotationskörper in hervorragender Weise: sie zeichnen sich daher aus durch tiefe Schmelzpunkte und grosse Flüchtigkeit, durch leichte Löslichkeit in geeigneten Mitteln, oder durch ihr Bestreben, auch in fester Form die concentrisch schaaligen Lagerungsverhältnisse des colloïdalen oder flüssigen Zustandes beizubehalten. Unter diesen Gesichtspunkten habe ich mich bei der experimentellen Untersuchung eines Problems der Molekularmechanik häufig mit der Frage nach der Configuration der Kohlenstoffkerne in den Fettkörpern — insofern hiervon der Gesammtbau des Moleküls abhängt — beschäftigt. Von allgemeinem Interesse für den synthetischen Chemiker ist es nun, dass das System der organischen Chemie seine bisherige Zerrissenheit verliert, wenn die Vorstellung offener ringförmiger Gebilde, zu der man bei consequenter Anwendung der jetzt herrschenden Ansichten für die Fettkörper gelangt, im Wesentlichen zutrifft. Mit dieser Auffassung stehe ich keineswegs allein da, wie auch Petrenko-Kritschenko in einem soeben erschienenen Aufsatz[1]) über diese Frage hervorhebt.

[1]) Dies. Journ. [2] **61**, 431.

Das eingehende Studium der genetischen Beziehungen, durch welche die wichtigeren Körperklassen der organischen Chemie unter einander verknüpft werden, hat vielmehr in den letzten Jahren die Mehrzahl der an dieser Frage interessirten Chemiker zu der Meinung geführt, dass das System der Kohlenstoffverbindungen nicht aus zusammenhangslosen Gruppen bestehe, sondern ein einheitliches Ganzes, eine einzige grosse Condensationsreihe bilde. An geeigneter Stelle[1]) konnte ich dem entsprechend seit einigen Jahren darauf hinweisen, dass die Beobachtungen den zeitweilig anscheinend vorhandenen Gegensatz zwischen Fettkörpern und aromatischen Verbindungen nahezu völlig ausgeglichen haben, und dass der thatsächliche Uebergang zwischen den beiden genannten Gruppen in stetiger Weise und ohne auffällige Metamorphosen, namentlich durch die hydrocyclischen (hydroaromatischen) Verbindungen vermittelt wird.

Bei der einschneidenden Bedeutung, die jener langandauernde künstliche Gegensatz für die Kohlenstoffchemie bis in die letzte Zeit noch hatte, ist es zweckmässig, sich dessen Ursprung zu vergegenwärtigen. Auf der zweiten Seite seiner so oft genannten und folgereichen Abhandlung über die Constitution der aromatischen Verbindungen[2]) sagt A. Kekulé: „Einzelne Chemiker scheinen der Ansicht zuzuneigen, das Benzol und die mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe leiteten sich aus den in die Klasse der Fettkörper gehörigen Kohlenwasserstoffen durch einfachen Austritt von Wasserstoff und dadurch veranlasstes Zusammenschieben der Kohlenstoffatome her. Ich kann diese Ansicht nicht theilen; ich glaube vielmehr, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6, der sich vielleicht aus C_6H_{12} durch Wasserstoffentziehung wird darstellen lassen, oder der vielleicht durch die unter Austritt von Wasserstoff erfolgende Vereinigung von 2 Mol. C_3H_6 oder C_3H_4 wird dargestellt werden können, mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein wird. Ich will zwar die Möglichkeit einer solchen Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus in die Klasse der Fettkörper gehörigen Verbindungen nicht bestreiten, aber ich

---

[1]) Org. Chem., 1. Aufl., S. 377—380; 2. Aufl., S. 390—395.
[2]) Ann. Chem. **137**, 129 (1866).

glaube, es wird ein eigentümliches Zusammentreffen von Umständen, oder eine ganz besonders scharfsinnig gewählte Reaction dazu nöthig sein, wenn gerade die Verdichtung der Kohlenstoffatome hervorgebracht werden soll, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinsamen Kern charakterisirt.

Ich erinnere hier daran, dass das mit dem Cumol isomere Mesitylen bei Oxydation keine aromatische Verbindung liefert u. s. w."

Die Thatsachen gaben indessen schon bald jenen Chemikern Recht, deren Ansicht Kekulé in dieser Weise bekämpfte. Bekanntlich zeigte noch im gleichen Jahre Berthelot, wie das Benzol durch Zusammentritt von drei Molekülen Acetylen[1]) gebildet wird, und wie somit alles Benzol des Handels einer Reaction seine Entstehung verdankt, deren Wahrscheinlichkeit noch kurz vor ihrer Auffindung so nachdrücklich bestritten worden war. Einige Jahre nachher wurde auch für den Kohlenwasserstoff C_3H_4, das Allylen, nachgewiesen, dass er in grosser Menge von concentrirter Schwefelsäure absorbirt wird und dass die so erhaltene Flüssigkeit, mit wenig Wasser versetzt, bei der Destillation Mesitylen liefert.[2])

Bereits 1867 zeigte Fittig, indem er den Ansichten Kekulé's über die schroffe Trennung von Fettkörpern und aromatischen Verbindungen entgegentrat[3]), dass das aus Aceton gewinnbare Mesitylen C_9H_{12} „mit gleichem Rechte wie das Toluol und Xylol zu den aromatischen Verbindungen zu rechnen ist", und dass das Oxydationsprodukt des Mesitylens, die Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ bei der Destillation mit Kalk nahezu reines Benzol liefert.[4])

Auch die Umwandlung des Hexans C_6H_{14} oder des Hexylens C_6H_{12} in Benzol stösst, entgegen der Behauptung Kekulé's, auf keine wesentliche Schwierigkeit: denn man erhält aus β-Hexyljodid, $C_6H_{13}J$, wenn man es mit geeigneten Mengen Chlorjod erhitzt, Perchlorbenzol C_6Cl_6 in reichlicher Menge meist mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewandten Jodids;[5])

[1]) Compt. rend. **63**, 479; Ann. Chem. **141**, 173.
[2]) Ber. **8**, 18 u. 367.
[3]) Ann. Chem. **141**, 129. [4]) Das. **147**, 311.
[5]) Ber. **9**, 1086 u. 1506.

und fast noch leichter geht dieses letztere durch energisches Bromiren in Perbrombenzol C_6Br_6 über.

Bei allen diesen und mehreren ähnlichen Uebergängen tritt die natürliche Tendenz der Kohlenstoffatome, sich „gerade in der Verdichtung, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinsamen Kern charakterisirt“ zusammenzulagern, so deutlich hervor und bilden die erhaltenen Produkte so augenscheinlich das stabile Endsystem, welchem die Ausgangskörper zustreben, dass „von einem eigenthümlichen Zusammentreffen von Umständen, oder einer ganz besonders scharfsinnig gewählten Reaction“ wohl nicht die Rede sein kann. Trotzdem vermehrten sich die Uebergänge längere Zeit hindurch nur wenig, denn der Unterschied in der Zusammensetzung beider Körperklassen ist so bedeutend, dass der Uebergang aus der einen in die andere sich kaum in einer Phase vollziehen kann: deshalb gelangte man auch nur allmählich zu der klaren Erkenntniss, dass der Weg aus der einen in die andere Gruppe auf leichte und allgemeine Weise besonders durch die hydrocyclischen (alicyclischen, hydroaromatischen) Substanzen als Zwischenprodukte hindurchgeht. Im Jahre 1866 war das noch nicht der Fall, und daher sagte A. Kekulé damals: „Bei den meisten Umwandlungen (der Campherarten und Terpene) entstehen Körper, die noch derselben Familie zugehören und nur bisweilen werden Produkte erhalten, die entschieden in die Klasse der Fettkörper oder in die Klasse der aromatischen Substanzen zu rechnen sind. Dieses eigenthümliche Verhalten könnte zu der Ansicht führen, dass zehn Kohlenstoffatome einer gewissen Aneinanderlagerung oder einer gewissen Verbindungsweise fähig sind, die weder bei einer grösseren noch einer geringeren Anzahl vorkommen kann.“[1])

In seinem Lehrbuche, seinen Vorlesungen und beim Laboratoriumsunterricht bediente sich Kekulé um jene Zeit eigenartiger Modelle, welche die Verbindungsfähigkeit der Atome angeben sollten: das einwerthige Wasserstoffatom wurde durch einen Würfel dargestellt, der zweiwerthige Sauerstoff erschien als Doppelwürfel, der dreiwerthige Stickstoff als verdreifachter, der vierwerthige Kohlenstoff als vervierfachter Würfel; bei Dar-

[1]) Lehrbuch d. org. Chem. II, S. 437.

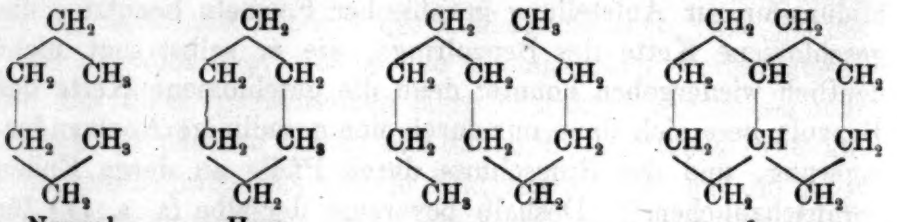
stellung grösserer Moleküle durch diese Modelle laufen die Kohlenstoffketten geradlinig fort.[1]) Von Interesse ist es nun, dass Kekulé mit Hülfe dieser Modelle, deren projicirte Abbildung er zur Aufstellung graphischer Formeln benutzte, die geschlossene Kette des Benzolrings, wie er selbst sagt, nicht deutlich wiedergeben konnte: denn die geschlossene Kette des Benzols liess sich dann nur durch eine geradlinige Aneinanderlagerung, und der Ringschluss durch Pfeile an deren Enden veranschaulichen.[2]) Deshalb bevorzugt derselbe (a. a. O.) für die Wiedergabe seiner Ansicht über die Constitution des geschlossenen Benzolrings eine graphische Formel, „in welcher die Kohlenstoffatome rund und die vier Verwandtschaftseinheiten jedes Atomes durch vier von ihm auslaufende Linien dargestellt sind". So wurde die Trennung der Fettkörper und der aromatischen Verbindungen auch eine formelle und blieb dieses geraume Zeit.

Nachdem aber die Möglichkeit stellungsisomerer Atomgruppirungen bei Verschiedenheit sämmtlicher an ein Kohlenstoffatom gebundenen Radicale erkannt war, gewann die Benutzung des Kugel- oder Tetraëdermodells auch für die Discussion der Configuration gesättigter Kohlenstoffketten eine Bedeutung. Es fragt sich nur, ob man berechtigt ist, diesen Standpunkt im Interesse eines einheitlichen Systems der Kohlenstoffverbindungen ganz consequent durchzuführen. Mir will es scheinen, als ob man das mindestens versuchsweise thun dürfe, und zwar iu voller Uebereinstimmung mit dem, was von den Ansichten Kekulé's als brauchbar und nützlich Gemeingut der chemischen Forschung geworden ist.

Stellt man die Formeln der aliphatischen Verbindungen mit Hülfe der Tetraëdermodelle her, dann gelangt man bekanntlich bei Aneinanderlagerung von drei oder mehr Atomen niemals zu geradlinigen Ketten, sondern zu Zickzacklinien oder, mit mehr Wahrscheinlichkeit, zu offenen ringförmigen Gestalten: die theoretische Betrachtung führt derart zu einem unmittelbaren Vergleich zahlreicher aliphatischer und hydrocyclischer Substanzen. So gering bei einer solchen Auffassung der Unterschied analoger Körper aus beiden Gruppen in Bezug auf

[1]) A. a. O. I, S. 164 f. [2]) A. a. O. II, S. 496.

Constitution und Configuration des Kerns sehr häufig ist, so wenig weichen auch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften von einander ab. Man hat dergestalt beispielsweise:



Normalhexan Sdp. 71° und Hexamethylen Sdp. 79°

Normaldecan Sdp. 173° und Dekahydronaphtalin Sdp. 177°.

Begreiflicher Weise hat die wasserstoffreichere Substanz jedes Mal auch den tieferen Siedepunkt; im Uebrigen haben schon geringe Abweichungen in der Constitution für isomere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe viel bedeutendere Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften und dem Verhalten gegen Reagentien zur Folge, als solche für vergleichbare Verbindungen aus der aliphatischen und hydrocyclischen Gruppe zu beobachten sind. Die leichte Gewinnung von Hexamethylen aus Hexamethylenbromid $Br(CH_2)_6Br$ erklärt sich so in einfachster Weise.

Auch bei anderer Zahl der Kohlenstoffatome sind diese concentrisch orientirt und erfolgen daher auch dann analoge Ringschlüsse: jedoch die Beständigkeit der Produkte ist eine sehr verschiedene, wie das in der bekannten Spannungstheorie v. Baeyer's Ausdruck gefunden hat.

Stellt man die Bedeutung, welche dem Kohlenstoff selbst für die Gesammtconfiguration auch der aliphatischen Moleküle zukommt, wieder in den Vordergrund, dann wird es für zahlreiche Fälle ganz natürlich, dass die vollendete Ringschliessung von nur geringem Einfluss auf das Verhalten der vergleichbaren Moleküle ist; so hat beispielsweise v. Baeyer gezeigt, dass die hydrocyclischen Carbonsäuren vollständig den Character gesättigter oder ungesättigter Säuren der Fettreihe haben.

Eine eingehende Besprechung dieser und zahlreicher ähnlicher Entdeckungen, wie auch die Characterisirung der hydrocyclischen Verbindungen, als Zwischenprodukte zwischen der aliphatischen und aromatischen Gruppe, findet man schon jetzt in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie.

Um alle diese Thatsachen, sowie die Einordnung sämmtlicher Kohlenstoffverbindungen in eine grosse Condensationsreihe zu verstehen, muss man in jedem Falle beachten, dass auf das Princip der Tetravalenz des Kohlenstoffatoms allein sich eine Systematik seiner Verbindungen kaum begründen lässt: vierwerthig sind ja z. B. auch Zinn und Blei. Von wesentlicher Bedeutung für die Existenz der grösseren Kohlenstoffketten ist es, dass die Atome des Kohlenstoffs zu einander eine stärkere Anziehung besitzen, als die gleichartigen Atome irgend eines anderen Grundstoffs. Dieses lässt sich leicht beweisen: vergleicht man nämlich die Raumerfüllung, welche den kleinsten Teilchen der Elemente im festen Aggregatzustande zukommt, indem man die Quotienten aus dem Atomgewicht durch das specifische Gewicht ermittelt — dann sieht man, dass die Atome des Kohlenstoffs unter allen Elementen das kleinste Atomvolumen (für Diamant = 3,3) haben. Für keinen anderen Grundstoff findet sich in der Raumeinheit eine so grosse Anzahl von Atomen vereinigt, wie das für den Kohlenstoff der Fall ist.

Die vorstehenden Darlegungen waren nöthig, um zu zeigen, dass den Argumenten, die Petrenko-Kritschenko in seinem Eingangs citirten Aufsatz gegen die von mir vertretenen Ansichten vorführt, die Berücksichtigung einer Fundamentaleigenschaft des Kohlenstoffs ganz fehlt: der Kohlenstoffkern ist für den Genannten ein innerhalb gewisser Grenzen frei bewegliches Gerüst, und welche Configuration des Gesammtmoleküls schliesslich zu Stande kommt, „das wird", so sagt er gleich zu Anfang, „durch den Charakter der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Radicale bestimmt." Dem gegenüber wird man auf Grund aller bekannten Thatsachen berechtigt sein, zunächst zu untersuchen, wie die Kohlenstoffatome selbst auf Grund ihrer starken gegenseitigen Anziehung und der zwischen ihnen angenommenen directen Bindungen die Gesammtconfiguration des Moleküls bestimmen. Eine weitere Frage ist es dann, wie die angelagerten Atome und Radicale den Kohlenstoffkern lockern, auch ohne ihn völlig zu deformiren. Die Argumente Petrenko-Kritschenko's stützen sich sodann auf die Behauptung (a. a. O. 433): „Dabei ist klar, dass in den ringförmigen Configurationen der gegenseitige Einfluss der X-Gruppen sich mit dem Ueber-

gange von der Stellung 1—4 zu 1—5 und 1—6 vergrössern wird.“ Nichts ist weniger klar, als dieses: man wird im Gegentheil für jede offene Kette, sie sei nun ringförmig oder geradlinig, annehmen müssen, dass der wechselseitige Einfluss der Substituenten für die Stellung 1—4 wesentlich grösser ist, wie für 1—5 oder gar 1—6, sofern dieser wechselseitige Einfluss (z. B. unter die Begriffe elektropositiv und elektronegativ fallend) durch die Zwischenglieder der Kette vermittelt wird (wobei man von intramolekularer Leitung sprechen könnte). Selbstverständlich werden ausserdem die nahestehenden Endglieder eines offenen Ringes eine unter Umständen (z. B. beim Ringschluss) wirksame Fernwirkung auf einander ausüben können: von der Art, wie diejenige zweier getrennter Moleküle aufeinander. Diese Verhältnisse sind auch zu beachten bei den von Petrenko-Kritschenko vorgebrachten Dissociationsconstanten homologer Dicarbonsäuren, bei denen ausserdem das wachsende positive Zwischenradical als solches für den Gesammteffect Bedeutung hat.

Wenn Petrenko-Kritschenko seinen Aufsatz mit den Worten schliesst: „Alles in Allem genommen, bleibt der Unterschied der Configuration von fetten und cyclischen Verbindungen bestehen“ — so bemerke ich: „Durch genetische Beziehungen, chemisches Verhalten und physikalische Eigenschaften werden, wie Jeder weiss, die Grenzglieder der beiden Klassen so innig mit einander verknüpft, als befänden sie sich in derselben Klasse; unvermittelte Abstände im System der Kohlenstoffverbindungen giebt es daher heutzutage nicht mehr.“

Heidelberg, Juni 1900.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

2. Zur Reduktion der aromatischen Aldazine.

(Synthese der Benzylhydrazine, $R.CH_2.NH.NH_2$);

von

Theodor Curtius.[1])

Die Ankündigung einer Mittheilung von A. Wohl und E. Oesterlin „Benzylhydrazin“[2]), welche demnächst in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erscheinen soll, veranlasst mich, über eine grössere Anzahl von Arbeiten betreffend die Reduktion der aromatischen Aldazine zu referiren, welche in den letzten 2 Jahren im hiesigen Universitäts-Institut die Herren Haager[3]), Propfe[4]) Harding, Sprenger u. A. auf meine Veranlassung ausgeführt haben. Diese Arbeiten schliessen sich an meine früheren Untersuchungen mit Jay[5]) und mit Quedenfeldt[6]) über die Reduktion des Benzaldazins an. Da aus den reducirten Aldazinen durch Hydrolyse die Benzylhydrazine $R.CH_2NHNH_2$ hervorgehen, sehe ich mich veranlasst, schon heute einen Auszug aus dem reichen Material dieser zum Theil noch nicht abgeschlossenen Arbeiten wiederzugeben, welche später ausführlicher publicirt werden sollen.

Die Herren Propfe und Haager gelangten bei der Uebertragung der Quedenfeldt'schen Versuche mit Benzaldazin auf das 4-Methylbenzaldazin und das 2,4-Dimethylbenzaldazin zu neuen überraschenden Resultaten. Curtius und Jay fanden, dass Benzaldazin durch Reduction in alkalischer Lösung

---

[1]) Vorgetragen in der Chem. Ges. zu Heidelberg am 16. Febr. 1900.

[2]) Ber. **33**, Nr. 12, Tagesordnung für die Sitzung am 9. Juli.

[3]) E. Haager, Ueber die Reduction von Metaxylobenzalazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler.

[4]) A. Propfe, Ueber die Reduction des p-Tolylazins. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler.

[5]) Dies. Journ. [2] **39**, 47.

[6]) Das. [2] **58**, 369—385.

je nach der Stärke des Eingriffs symmetrisches Dibenzylhydrazin oder 2 Mol. Benzylamin liefert:

$$\underset{\text{Benzaldazin}}{C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5} + 2H_2 = \underset{\text{Dibenzylhydrazin}}{C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5}.$$

$$\underset{\text{Benzaldazin}}{C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5} + 3H_2 = 2\underset{\text{Benzylamin.}}{C_6H_5.CH_2.NH_2}$$

Quedenfeldt bestätigte diese Versuche und stellte das freie Dibenzylhydrazin und zahlreiche Derivate desselben dar.

Die Herren Propfe und Haager bewiesen durch ihre ausführlichen Untersuchungen an den erwähnten substituirten Aldazinen kurz zusammengefasst Folgendes:

A) Durch Reduktion in saurer Lösung (Zinkstaub und Eisessig) liefern die Aldazine nach dem Schema:

$$\underset{\text{Aldazin}}{\begin{matrix}R.CH:N\\ |\\ R.CH:N\end{matrix}} + 3H_2 = \underset{\text{Dialkylamin}}{\begin{matrix}R.CH_2\\ R.CH_2\end{matrix}}\!\!>\!NH + NH_3,$$

Dialkylamine

$$\begin{matrix}R.CH_2\\ R.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$$

und Ammoniak, daneben nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aldazin}}{\begin{matrix}R.CH:N\\ |\\ R.CH:N\end{matrix}} + 3H_2 = 2\underset{\text{Alkylamin}}{R.CH_2.NH_2}$$

das betreffende primäre Alkylamin, $R.CH_2NH_2$.

B) Durch Reduktion in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) erhält man je nach der Menge des zugeführten Wasserstoffs im Sinne der beiden Gleichungen:

$$\underset{\text{Aldazin}}{R.CH:N.N:CH.R} + H_2 = \underset{\text{Hydrazon}}{R.CH_2.NH.N:CH.R}$$

$$\underset{\text{Aldazin}}{R.CH:N.N:CN.R} + 2H_2 = \underset{\text{Symm. Dialkylhydrazin}}{R.CH_2.NH.NH.CH_2.R}$$

entweder das Hydrazon $R.CH_2.NH.N:CH.R$ oder das symm. Dialkylhydrazin, $R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$.

Es ist mir gelungen, aus dem Benzaldazin durch Reduction ebenfalls das Hydrazon $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$ und das symm. Dialkylhydrazin $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$ darzustellen, desgleichen hat Herr Harding in meinem Institut die entsprechenden Körper aus dem 2,4,5-Trimethylbenzaldazin

gewonnen, so dass man die Bildung der Hydrazone und symm. Hydrazine aus den Aldazinen als eine allgemeine Reaction der letzteren mit Recht ansprechen darf. Höchst bemerkenswerth ist, dass die Aldazine durch 2 Atome Wasserstoff nicht symmetrisch zu aliphatischen Azoverbindungen $R.CH_2.N:N.CH_2.R$, sondern einseitig unsymmetrisch zu Hydrazonen vom Typus $R.CH_2.NH.N:CH.R$ reducirt werden. Diese Erscheinungen, von denen manche sich an schon bekannte Thatsachen anlehnen, sollen in den ausführlichen Abhandlungen später besprochen werden.[1])

Die durch Reduktion der Aldazine in saurer Lösung erhaltenen sekundären Benzylaminbasen

$$\begin{matrix} R.CH_2 \\ R.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$$

sind bisher nur spärlich bekannt geworden. Es sind feste, niedrig schmelzende Substanzen, welche in Wasser sehr schwer lösliche salpetersaure und salpetrigsaure Salze bilden. Letztere gehen beim Kochen mit Alkohol sehr allmählich in die entsprechenden Nitrosamine

$$\begin{matrix} R.CH_2 \\ R.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N(NO)$$

über.

Ueber die Bildung der unsymmetrischen sekundären Benzylhydrazine

$$\begin{matrix} R.CH_2 \\ R.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2$$

aus diesen Nitrosaminen sind im hiesigen Laboratorium ausführliche Untersuchungen im Gange. Die salzsauren Salze der Dibenzylaminbasen sind in Wasser schwerer löslich, als die der entsprechenden primären Amine; beide zeigen fast denselben, ausserordentlich hohen Schmelzpunkt. Ihre Salze und Derivate sind sämmtlich prächtig krystallisirende Substanzen.

Die Benzalbenzylhydrazone $R.CH_2.NH.N:CH.R$ sind feste, schön krystallisirende Verbindungen, welche gegen Oxydationsmittel ausserordentlich empfindlich sind. Sie vereinigen

[1]) Vergleiche den theoretischen Theil der citirten Dissertationen von Propfe und Haager.

sich mit Pikrinsäure zu gut charakterisirten beständigen Salzen. Von salzsauren Salzen konnte bisher nur das beständige, gut krystallisirende Chlorhydrat des Benzalbenzylhydrazons $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$, HCl erhalten werden. Dieses letztere ist, wie aus dem Nachstehenden hervorgeht, identisch mit der von Curtius und Jay[1]) und Curtius und Quedenfeldt[2]) als salzsaures symmetrisches Dibenzylhydrazin $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$, HCl beschriebenen Verbindung. Die übrigen mineralsauren Salze der Hydrazone konnten nicht isolirt werden, offenbar weil die Körper so ausserordentlich leicht Hydrolyse erleiden. Das Imidwasserstoffatom der Hydrazone kann durch die Nitrosogruppe, durch Acetyl oder Benzoyl leicht ersetzt werden. Die so erhaltenen Nitrosohydrazone sind schön krystallisirende, beständige Verbindungen, welche durch Mineralsäuren die Hydrazonsalze resp. deren Zersetzungsprodukte unter Abgabe von salpetriger Säure regeneriren. Die Reduktion dieser Nitrosohydrazone zu Aminoderivaten ist bisher noch nicht gelungen.

Die Hydrolyse der Hydrazone geht quantitativ vor sich, wenn die Körper mit verdünnten Mineralsäuren gekocht werden, und zwar im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hydrazon}}{R.CH_2.NH.N:CH.R} + H_2O = \underset{\text{prim. Hydrazin}}{R.CH_2.NH.NH_2} + \underset{\text{Aldehyd.}}{R.CHO}$$

Sie zerfallen unter Wasseraufnahme in die mineralsauren Salze der bisher unbekannten primären Benzylhydrazine $R.CH_2.NH.NH_2$ und den betreffenden Aldehyd.

Die primären Benzylhydrazine $R.CH_2.NH.NH_2$ sind niedrig schmelzende, nicht wesentlich hygroskopische Körper, die keine Hydrate bilden, im Vacuum unzersetzt destilliren und gegen Oxydationsmittel ungemein empfindlich sind. Sie entwickeln schon unter dem Einfluss der Luft nach und nach Stickstoff. Merkwürdiger Weise zerfallen sie durch heisse Mineralsäuren unter Wasseraufnahme allmählich in Hydrazinsalz und den betreffenden Benzylalkohol.

$$\underset{\text{Benzylhydrazin}}{R.CH_2.NH.NH_2} + H_2O = \underset{\text{Benzylalkohol}}{R.CH_2.OH} + \underset{\text{Hydrazin.}}{NH_2.NH_2}$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 48.

[2]) Das. [2] 58, 376.

Der entstehende Benzylalkohol wird durch die Säure in der später beschriebenen Weise beeinflusst. Die Benzylhydrazine bilden mit Mineralsäuren gut krystallisirende, an der Luft beständige, wasserlösliche Salze, mit denen man alle Reactionen der Phenylhydrazinsalze ausführen kann. Die freien Basen liefern mit Acetessigester Benzylmethylpyrazolone. Wegen ihrer geringen Haltbarkeit müssen sie zu den Reactionen im frischen Zustande verwendet werden.

Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd gehen die Hydrazone im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} R.CH_2.NH.N:CH.R \\ | \\ R.CH_2.NH.N:CH.R \\ \text{Hydrazon} \end{matrix} + O = \begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ | \\ R.CH_2.N.N:CH.R \\ \text{Hydrotetrazon} \end{matrix} + H_2O$$

in Hydrotetrazone[1]) von der Formel

$$\begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ | \\ R.CH_2.N.N:CH.R \end{matrix}$$

über. Das von Curtius und Quedenfeldt[2]) beschriebene Oxydationsprodukt von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.N—N.CH_2.C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5.CH_2.N—N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$$

ist mit dem aus Benzalbenzylhydrazon erhaltenen Hydrotetrazon identisch, wie weiterhin noch gezeigt werden wird.

Die Hydrotetrazone gehen bei weiterer Oxydation in die Aldazine über:

$$\begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ | \\ R.CH_2.N.N:CH.R \\ \text{Hydratetrazon} \end{matrix} + O = 2R.CH:N.N:CH.R + H_2O.$$
$$\text{Aldazin}$$

Die Hydrotetrazone zerfallen bei der Einwirkung von Mineralsäuren in Aldazin und Hydrazon:

$$\begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ | \\ R.CH_2.N.N:CH.R \\ \text{Hydratetrazon} \end{matrix} = \begin{matrix} R.CH:N.N:CHR \\ \text{Aldazin} \end{matrix} + \begin{matrix} R.CH_2.NH.N:CH.R. \\ \text{Hydrazon} \end{matrix}$$

---

[1]) Vergleiche die cit. Dissertationen von Haager, S. 16—17, und von Propfe, S. 14—16.

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 383—385.

Die symmetrischen Dialkylhydrazine sind feste, krystallisirte Verbindungen, welche ebenfalls gegen den Luftsauerstoff sehr empfindlich sind. Sie schmelzen niedriger, wie die entsprechenden Hydrazone und bilden gut charakterisirte, hochschmelzende, in Wasser schwer lösliche salzsaure Salze.

Diese Dialkylhydrazine enthalten 2 Imidogruppen, deren Wasserstoffatome stets durch 2 Acetyl-, 2 Benzoyl- oder 2 Nitrosogruppen ersetzt werden. Sehr interessant ist das Verhalten der festen, krystallisirten Dinitrosodialkylhydrazine $R \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot R$. Dieselben verlieren beim Erwärmen für sich oder mit Alkohol eine Nitrosogruppe und gehen dadurch im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrosodialkylhydrazin}}{R.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.R} = \underset{\text{Nitrosohydrazon}}{R.CH_2.N(NO).N:CH.R} + NOH$$

in die Nitrosoverbindungen der Hydrazone $R \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N:CH \cdot R$ über. Dieser Uebergang der Hydrazine zu den Hydrazonen scheint sich überall da vollziehen zu wollen, wo die Bedingungen zur Oxydation irgendwie gegeben sind. So z. B. erhält man statt des pikrinsauren 4-Methyldibenzylhydrazins unmittelbar das pikrinsaure 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon.[3]) Sogar bei der Darstellung der salzsauren Salze der Dialkylhydrazine gewinnt man diese unter Umständen nur dann, wenn ein Reduktionsmittel zugegen ist, um die Bildung von Hydrazon zu verhindern.

Die symmetrischen Dialkylhydrazine zerfallen beim Kochen mit Mineralsäuren ebenfalls allmählich unter Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$\underset{\text{symm. Dialkylhydrazin}}{R.CH_2NHNHCH_2.R} + 2H_2O = \underset{\text{Alkohol}}{2R.CH_2OH} + N_2H_4$$

in 2 Mol. Benzylalkohol und 1 Mol. Diammoniumsalz. — Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd gehen die symmetrischen Dialkylhydrazine in die Aldazine über. Intermediär können bei diesen Reactionen die Hydrotetrazone isolirt werden, welche auch aus den Hydrazonen, wie oben beschrieben, entstehen.

---

[1]) Propfe, a. a. O. S. 40–41.

$$\begin{array}{l} R.CH_2.NH.NH.CH_2.R \\ R.CH_2.NH.NH.CH_2.R \\ \text{2 Mol. Dialkylhydrazin} \end{array} \xrightarrow{+O_2} \begin{array}{l} R.CH_2.NH.N:CH.R \\ R.CH_2.NH.N:CH.R \\ \text{2 Mol. Hydrazon} \end{array} \xrightarrow{+O}$$

$$\begin{array}{l} R.CH_2.N.N:CH.R \\ \quad\quad | \\ R.CH_2.N.N:CH.R \\ \text{Hydrotetrazon} \end{array} \xrightarrow{+O} \begin{array}{l} R.CH:N.N:CH.R \\ R.CH:N.N:CH.R \\ \text{2 Mol. Aldazin.} \end{array}$$

Die oben beschriebenen Resultate haben sich zunächst aus den Untersuchungen von Propfe und Haager[1]) am 4-Methylbenzaldazin und 2,4-Dimethylbenzaldazin ergeben. Ich habe daraufhin die Reduktion des Benzaldazins im Sinne meiner früheren Untersuchungen mit Jay und mit Quedenfeldt von neuem durch Herrn Dr. Darapsky wieder aufnehmen lassen.

Es ergab sich, dass die als symmetrisches Dibenzylhydrazin beschriebene Base $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ das Benzalbenzylhydrazon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ ist, und dass sämmtliche von Curtius und Quedenfeldt beschriebenen Derivate des Dibenzylhydrazins solche des Benzalbenzylhydrazons sind. Alle diese Verbindungen enthalten darum zwei Atome Wasserstoff weniger, als angegeben ist. Dem entsprechend ist auch das Oxydationsprodukt keine Tetrazoverbindung, das sogenannte Bis-Azidiphenylmethan[2]), sondern das um zwei Wasserstoffatome ärmere Hydrotetrazon von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.N.N:CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Endlich konnte Benzaldazin durch Reduktion in saurer Lösung ebenfalls leicht in Dibenzylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$$

und Ammoniak übergeführt werden.

Experimentelles.

Reduktion von Benzaldazin mit Natriumamalgam.

Benzalbenzylhydrazon, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$.

Die Darstellung erfolgt im Wesentlichen nach dem von Curtius und Quedenfeldt[1]) angegebenen Verfahren.

41,6 Grm. Benzaldazin werden in 416 Ccm. 96procent. Alkohols in der Wärme gelöst, und in die heisse Lösung allmählich unter anhaltendem Schütteln 4procent. Natriumamalgam — bereitet aus 265 Grm. Quecksilber und 11 Grm. Natrium — innerhalb $^1/_4$ Stunde eingetragen. Sodann erhitzt man noch 2 Stunden lang im Wasserbad bis zu gelindem Sieden, giesst die noch warme Lösung vom Quecksilber ab und vermischt mit 200 Ccm. warmen Wassers. Beim Erkalten scheidet sich dann das gebildete Benzalbenzylhydrazon in grossen farblosen Blättern ab mit den von Curtius und Quedenfeldt für symmetrisches Dibenzylhydrazin angegebenen Eigenschaften.

Salzsaures Benzalbenzylhydrazon, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5, HCl$.

Diese Verbindung ward gleichfalls bereits von Curtius und Quedenfeldt[2]) dargestellt und als salzsaures symmetrisches Dibenzylhydrazin beschrieben. Beim Umkrystallisiren aus Wasser tritt stets der Geruch nach Benzaldehyd auf, indem die Verbindung theilweise hydrolytisch in salzsaures Benzylhydrazin und Benzaldehyd zerfällt. Die Spaltung verläuft quantitativ, wenn man aus der salzsauren Lösung den entstehenden Benzaldehyd im Wasserdampfstrome abdestillirt. Kocht man dagegen Benzalbenzylhydrazon selbst mehrere Stunden lang am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure, so tritt hierbei wohl der auch schon von Curtius und Quedenfeldt beobachtete

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 374. [2]) Das. [2] 58, 376.

Geruch nach Benzaldehyd auf, beim Erkalten indess krystallisirt salzsaures Hydrazon vom Schmelzp. 153° aus.

Wie oben angegeben, sind die von Curtius und Quedenfeldt beschriebenen Derivate des Dibenzylhydrazins sämmtlich Abkömmlinge des Hydrazons. Bei der geringen Differenz in der procentischen Zusammensetzung passen die angeführten Analysen fast ebenso gut auf die um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindungen, in Bezug auf den Wasserstoffgehalt sogar besser:

Salzsaures Benzalbenzylhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5.HCl$.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2Cl$:	Gefunden:	
C	68,11	67,45	—
H	6,13	7,15	—
N	11,39	11,58	11,42 %
Cl	14,37	14,24	—.

Pikrinsaures Benzalbenzylhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$, $C_6H_2.(NO_2)_3.OH$.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_5O_7$:	Gefunden:
C	54,63	54,38 %
H	3,90	4,44 „
N	15,98	15,97 „.

Acetylbenzalbenzylhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.N(COCH_3).N:CH.C_6H_5$.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	76,14	75,50 %
H	6,40	6,92 „
N	11,14	11,08 „.

Benzoylbenzalbenzylhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.N(COC_6H_5).N:CH.C_6H_5$.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C	80,21	80,36 %
H	5,77	6,15 „
N	8,94	9,10 „.

Nitrosobenzalbenzylhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_5$.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
C	70,23	70,08 %
H	5,47	5,71 „
N	17,61	17,72 „.

Dibenzaldibenzylhydrazotetrazon,

$$C_6H_5.CH_2.N.N:CH.C_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5.CH_2.N.N:CH.C_6H_5$$

	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_4$:	Gefunden:	
C	80,30	80,52	80,27 %
H	6,27	6,72	6,50 „
N	13,43	13,53	—.

Symmetrisches Dibenzylhydrazin,

$$C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5.$$

Bei der Reduktion von Benzaldazin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung nach der von Curtius und Quedenfeldt[1]) gegebenen Vorschrift entsteht neben Benzalbenzylhydrazon auch das symmetrische Dibenzylhydrazin. Letzteres ist neben Benzylamin in Folge seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol in der vom ausgeschiedenen Hydrazon abfiltrirten alkoholischen Mutterlauge enthalten. Beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure scheiden sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem lösliche, glänzende Blättchen aus, die, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei etwa 225° schmelzen und die Zusammensetzung des salzsauren symmetrisehen Dibenzylhydrazins besitzen. Aus dem völlig zur Trockne verdampften salzsauren Filtrat lassen sich mit absolutem Alkohol geringe Mengen salzsauren Benzylamins ausziehen vom Schmelzpunkt 256°.

Zur Gewinnung grösserer Mengen Dibenzylhydrazins empfiehlt sich folgendes Verfahren.

41,6 Grm. Benzaldazin werden in 800 Ccm. 96procent. Alkohols gelöst, und die heisse Lösung unter Schütteln mit einem grossen Ueberschuss 4procent. Natriumamalgams (883 Grm. Quecksilber und 37 Grm. Natrium) allmählich versetzt. Nach 20stündigem Kochen wird filtrirt, und das fast farblose Filtrat zuerst mit 1 Lit. Wasser und dann mit conc. Salzsäure vermischt. Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Dibenzylhydrazin in glänzenden Blättchen aus. Das aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirte Salz schmilzt bei 220°—225°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 374.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_2Cl$:	Gefunden:	
C	67,54	66,95	67,66 %
H	6,89	7,13	7,07 „
N	11,29	11,34	11,31 „
Cl	14,25	14,36	14,24 „.

Das freie Dibenzylhydrazin fällt aus einer kalten, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge allmählich in flimmernden Blättern aus. Die erhaltene Base ist in Aether und Alkohol schon in der Kälte ungemein leicht löslich und schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei ca. 47°. An der Luft verwandelt sich Dibenzylhydrazin in kurzer Zeit in eine gelbe, zähflüssige Masse von stechendem Geruch. Die Substanz verschmiert auch im Vacuum und wurde darum nicht analysirt; da indess durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung salzsaures Dibenzylhydrazin vom F. P. 225° zurückerhalten wurde, kann über die Natur der erhaltenen Verbindungen kein Zweifel sein.

Diacetyldibenzylhydrazin,

$$C_6H_5.CH_2.N(COCH_3).N(COCH_3).CH_2.C_6H_5.$$

Dibenzylhydrazin löst sich in überschüssigem Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Diese Lösung hinterlässt, unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade eingedampft, eine krystallinische Masse. Aus Alkohol werden Prismen vom F.-P. 117°—118° erhalten.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
C	72,91	73,14 %
H	6,81	6,98 „
N	9,48	9,27 „.

Dibenzoyldibenzylhydrazin,

$$C_6H_5.CH_2.N(COC_6H_5).N(COC_6H_5).CH_2C_6H_5.$$

Salzsaures Dibenzylhydrazin wird mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von calcinirter Soda bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung gekocht. Der beim Eindampfen der heiss filtrirten Benzollösung erhaltene Rückstand krystallisirt aus Alkohol in feinen, wolligen Nädelchen. F.-P. 164°.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden:
C	79,95	79,82 %
H	5,76	6,06 „
N	6,68	6,67 „.

Dinitrosodibenzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.C_6H_5$.

Entsteht als schwach gelb gefärbte krystallisirte Verbindung, wenn man salzsaures Dibenzylhydrazin mit Eiswasser anreibt und Natriumnitritlösung und verdünnte Salzsäure hinzufügt. F.-P. 35°—40°. Das so gewonnene Dinitrosodibenzylhydrazin enthält noch Spuren unveränderten salzsauren Salzes, die sich durch Umkyrstallisiren nicht entfernen lassen, da beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln stets unter Entwicklung rother Dämpfe Umwandlung in Nitrosobenzalbenzylhydrazon eintritt.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_2$:	Gefunden:		
C	62,16	63,36	62,63	63,34 %
H	5,22	5,38	5,45	5,55 „
N	20,78	19,66	19,97	19,95 „.

Dinitrosodibenzylhydrazin löst sich bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe in Alkohol auf; beim Erkalten krystallisirt das von Curtius und Quedenfeldt[1]) beschriebene Nitrosobenzalbenzylhydrazon vom Schmelzp. 89° aus.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
N	17,61	17,46 %.

Erhitzt man den Dinitrosokörper einige Zeit auf 30°—40°, so treten gleichfalls rothe Dämpfe auf. Die zuerst geschmolzene Masse wird wieder fest und zeigt, auf Thon abgepresst, annähernd den Schmelzpunkt des Nitrosohydrazons, 82°—87°.

Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$.

Salzsaures Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

Das nach der oben beschriebenen Methode aus 41,6 Grm. Benzaldazin erhaltene Benzalbenzylhydrazon wird mit 120 Ccm. Wasser in einen Kolben gespült, 60 Ccm. verdünnte Salzsäure vom spez. Gew. 1,11 zugefügt, und sofort ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. In kurzer Zeit ist aller entstandene Benz-

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 379.

aldehyd übergetrieben. Die das salzsaure Benzylhydrazin enthaltende Lösung wird filtrirt und im Vacuum bei 40°—50° eingedampft. Der weisse krystallinische Rückstand wird mit absolutem Alkohol erhitzt; die von geringen Mengen ungelöst bleibenden Hydrazinbichlorids (Schmelzpunkt 198°) abfiltrirte alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten salzsaures Benzylhydrazin in prachtvollen, glänzenden Blättern aus. Salzsaures Benzylhydrazin ist äusserst leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol je nach den Bedingungen in grossen Blättern oder Prismen; durch langsames Verdunsten einer alkoholischen Lösung wurden mehrere Centimeter lange, dicke Prismen erhalten. F.-P. 111°.

	Ber. für $C_7H_{11}N_2Cl$:	Gefunden:	
C	52,94	52,85	—
H	6,99	7,43	—
N	17,70	18,14	18,13 %
Cl	22,35	22,76	22,75 „.

Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$.

Salzsaures Benzylhydrazin wird mit festem Kali und wenig Wasser versetzt, und das sich als Oel abscheidende Benzylhydrazin mit Aether aufgenommen. Die nach dem Trocknen und Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibende Base wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. Siedepunkt 135° bei 29 Mm.

Benzylhydrazin ist ein in Wasser ziemlich lösliches, farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, der dem des von Curtius und Pflug[1]) dargestellten Benzalhydrazins $C_6H_5.CH{:}N.NH_2$ zum Verwechseln ähnlich ist.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	68,77	68,69 %
H	8,24	8,32 „
N	22,99	22,40 „.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung in Benzol:

	Berechnet:	Gefunden:	
M	122,16	133,9	139,3.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 538.

Die Base zersetzt sich beim Aufbewahren durch Oxydation unter Stickstoffentwicklung. Das zu den obigen Analysen verwandte Präparat enthielt nach eintägigem Aufbewahren im verschlossenen Wägegläschen nur noch 21,63 %, nach drei Tagen nur noch 20,45 % Stickstoff.

Benzylhydrazin zeigt alle typischen Reactionen der Hydrazine; mit Aldehyden und Ketonen entstehen Benzylhydrazone normaler Zusammensetzung, mit Acetessigester 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon. Unter den zahlreichen erhaltenen Derivaten seien erwähnt:

Benzalbenzylhydrazon, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$.

Entsteht beim Schütteln der mit Natriumacetat versetzten wässrigen Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin mit Benzaldehyd. Aus Alkohol grosse, äusserst unbeständige glänzende Blätter vom F.-P. 65°. Die Verbindung ist in jeder Weise identisch mit dem bei der Reduktion von Benzaldazin gewonnenen Benzalbenzylhydrazon. Infolge der grossen Zersetzlichkeit ward bei der Stickstoffbestimmung bedeutend zu wenig Stickstoff gefunden.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
N	13,36	11,53 %.

Orthooxybenzalbenzylhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4(OH)$.

Wird in der gleichen Weise, wie die vorige Verbindung, aus salzsaurem Benzylhydrazin und Salicylaldehyd gewonnen, ist aber weit beständiger als diese. Schwachgelb gefärbte Blättchen aus verdünntem Alkohol. F.-P. 90°.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	12,42	12,49 %.

Brenztraubensäurebenzylhydrazon,

$$C_6H_5.CH_2.NH.N:C\begin{matrix}\diagup COOH.\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Scheidet sich beim Schütteln einer essigsauren Benzylhydrazinlösung mit wässriger Brenztraubensäure als weisser Niederschlag ab, der aus verdünntem Alkohol in derben, luftbeständigen weissen Prismen vom Schmelzp. 104° krystallisirt.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	14,61	14,62 %

Benzylsemicarbazid, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$.

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin wird mit einer Lösung von cyansaurem Kalium kurz erwärmt. Beim Erkalten gesteht die Mischung zu einem Krystallbrei von Benzylsemicarbazid. Die Substanz schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, unscharf gegen 135°.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3O$:	Gefunden:
N	25,50	25,61 %

Benzylphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.

Wird durch Vereinigung von Benzylhydrazin mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung erhalten. Benzylphenylthiosemicarbazid krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei etwa 116° schmelzen.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
N	16,37	16,36 %

Dibenzoylbenzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.N_2H.(COC_6H_5)_2$.

Salzsaures Benzylhydrazin wird mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Benzol unter Zusatz von wasserfreiem Natriumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäurentwicklung gekocht. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten Dibenzoylbenzylhydrazin ab, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Prismen bildet, die bei 148° schmelzen.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
C	76,32	76,03 %
H	5,49	5,44 „
N	8,50	8,67 „.

Spaltung von Benzylhydrazin in Benzylalkohol und Hydrazin.

15,8 Grm. salzsaures Benzylhydrazin wurden in einem Fractionskolben mit verd. Salzsäure destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging hierbei ein nach Benzylchlorid riechendes, in Aether leicht lösliches Oel über. Die abdestillirende Säure ward von Zeit zu Zeit durch frische ersetzt. Das nach zwei-

tägigem Destilliren erhaltene Oel ward mit Aether dem Destillate entzogen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers im Vacuum destillirt. Siedepunkt: 70° bei 16 Mm. Benzylchlorid siedet bei 73,9° unter 17 Mm.[1]) und bei 64° unter 12 Mm.[2]) Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Berechnet für C_7H_7Cl:	Gefunden:
C	66,40	66,48 %
H	5,58	5,95 „
Cl	28,02	27,62 „.

Die im Destillationskolben zurückbleibende salzsaure Lösung gab mit Benzaldehyd Benzaldazin vom Schmelzp. 93°.

Das erhaltene Benzylchlorid wurde zur weiteren Charakterisirung in Benzaldehyd bezw. Benzaldazin und in Benzoësäure übergeführt.

Versuch I. 2 Grm. Oel wurden nach den Angaben von Lauth und Grimaux[3]) mit 2,8 Grm. Bleinitrat und 20 Ccm. Wasser 4 Stunden lang unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms am Rückflusskühler gekocht. Der entstandene Benzaldehyd ward mit Wasserdampf überdestillirt und in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen. Erhalten wurden 0,5 Grm. rohes Benzaldazin, das aus verdünntem Alkohol in gelben Blättern vom Schmelzp. 93° krystallisirte.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	13,49	13,22 %.

Versuch II. 0,4 Grm. Oel wurden mit einer Lösung von 1 Grm. Kaliumbichromat und 2 Grm. concentrirter Schwefelsäure in 20 Ccm. Wasser 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die beim Erkalten in glänzenden Blättern ausgeschiedene Benzoësäure (0,2 Grm.) schmolz bei 120°. Das daraus gewonnene Silbersalz besass die verlangte Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	47,15	47,29 %.

Die Spaltung des Benzylhydrazins in Benzylchlorid und Hydrazinchlorid beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ver-

[1]) Kahlbaum, Siedetemp. u. Druck, 84.
[2]) Anschütz u. Emery, Ber. 20, 1390.
[3]) Ann. Chem. 143, 80.

läuft äusserst langsam. 15,8 Grm. salzsaures Benzylhydrazin lieferten nach 8tägigem Kochen mit verdünnter Salzsäure nur 3,8 Grm. Benzylchlorid — berechnet 12,6 Grm.; dementsprechend gingen bei weiterem Kochen immer noch neue Mengen Benzylchlorid über.

Auf anderem Wege bereiteter Benzylalkohol ging beim Kochen mit verdünnter Salzsäure gleichfalls in Benzylchlorid über.

Reduktion von Benzaldazin in saurer Lösung.

Dibenzylamin, $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$.

Die alkoholische Lösung von Benzaldazin wird mit der für 4 Wasserstoffatome berechneten Menge Eisessig und Zinkstaub versetzt und längere Zeit in der Nähe des Siedepunkts gehalten. Nach Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure wird das unangegriffene Benzaldazin abfiltrirt, und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherisch alkoholische Auszug wird stark eingeengt und mit Salzsäure versetzt; hierbei scheidet sich salzsaures Dibenzylamin in derben Nadeln ab. Beim Umkrystallisiren aus Wasser werden glänzend weisse Blättchen vom Schmelzp. 255,5° erhalten.

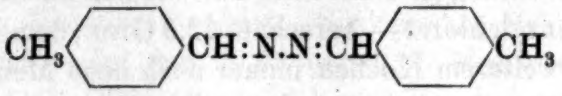
	Berechnet für $C_{14}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	5,99	6,09 %.

Das Filtrat lieferte nach dem Ausäthern des nebenbei entstandenen Benzaldehyds beim völligen Eindampfen gleichfalls nur salzsaures Dibenzylamin vom Schmelzp. 255,5°.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	5,99	6,14 %.

Demnach entsteht bei der Reduktion des Benzaldazins in saurer Lösung ausschliesslich sekundäres Amin.

Untersuchungen über 4-Methylbenzaldazin,



(gemeinschaftlich mit Herrn **A. Propfe**).

I. Reduktion in saurer Lösung.

4-Methyldibenzylaminchlorhydrat,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6.H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6.H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH,\ HCl.$$

4-Methylbenzaldazin wird in alkoholischer Lösung mit der für 4 Wasserstoffatome erforderlichen Menge Eisessig versetzt, und die berechnete Menge Zinkstaub allmählich unter Umschütteln eingetragen. Nach 4—5stündigem Kochen wird mit Wasser verdünnt, und das ölig ausgeschiedene Produkt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Von unverändertem Azin filtrirt man ab, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und äthert aus. Aus der ätherischen Lösung wird das entstandene 4-Methyldibenzylamin mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wird im Vacuum verdampft, und das zurückbleibende sekundäre salzsaure Amin aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne atlasglänzende, in heissem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen, die bei 272° schmelzen. Ausbeute 30%—40%.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}NCl$:	Gefunden:
C	73,42	73,21 %
H	7,65	7,82 „
N	5,36	5,49 „
Cl	13,57	13,47 „.

4-Methyldibenzylamin,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Wird aus 4-Methyldibenzylaminchlorhydrat durch Aetzkali abgeschieden. Prächtig derbe, lang tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 32,5°. Die Base siedet bei 13 Mm. unzersetzt bei 192°—193°; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck dagegen tritt Zersetzung ein unter Bildung reichlicher Mengen

Ammoniak. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Lösung in Benzol ergab:

	Berechnet:	Gefunden:	
M	225	218	224.

4-Methyldibenzylaminnitrat,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH,\ NO_3H.$$

Aus 4-Methyldibenzylaminchlorhydrat in wässriger Lösung auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure. Weisse, in Wasser schwer lösliche Täfelchen vom Schmelzp. 213°.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O_3$:	Gefunden:
N	9,72	9,78 %.

Das schwefelsaure Salz, in analoger Weise dargestellt, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 199° schmelzen.

Pikrinsaures 4-Methyldibenzylamin,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH,\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Man versetzt die Lösung des reinen Amins in wenig Alkohol mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Krystallisirt aus Alkohol oder Ligroïn in rothen derben Tafeln. Schmelzp. 153°.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_8$:	Gefunden:
N	12,34	12,35 %.

Platinchloriddoppelsalz des 4-Methyldibenzylaminchlorhydrats,

$$\left(\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH,\ HCl\right)_2PtCl_4.$$

Entsteht durch Fällen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Schwach gelbrothe Blättchen vom Schmelzp. 188°.

	Ber. für $C_{32}H_{40}N_2Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	22,62	22,81 %.

Quecksilberchloriddoppelsalz des 4-Methyldibenzylaminchlorhydrats,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH,\ HCl,\ HgCl_2.$$

Wird aus der concentrirten alkoholischen Lösung des Chlorhydrats durch Sublimat gefällt und krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in grossen, centimeterlangen Spiessen. Schmelzp. 112°.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}NCl_3Hg$:	Gefunden:
Hg	37,56	37,98 %.

Salpetrigsaures 4-Methyldibenzylamin,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH,\ NOOH.$$

Diese Verbindung wird als flockige Masse gefällt, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit versetzt. Bei schnellem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol entstehen flimmernde Blättchen vom Schmelzp. 145°; kühlt man den Alkohol nach der Aufnahme des Salzes nicht sofort ab, so fällt nicht mehr das Nitrit, sondern ein Gemisch von diesem und dem daraus entstandenen Nitrosamin in weissen Flocken aus. Die Liebermann'sche Reaction zeigt das Salz erst beim Erwärmen. Beim Eindampfen mit Salzsäure wird das Chlorhydrat zurückgebildet.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:	
C	70,58	70,29	—
H	7,35	7,72	—
N	10,29	10,20	10,07 %.

4-Methyldibenzylnitrosamin,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N.NO.$$

Die alkoholische Lösung des Nitrits wird längere Zeit auf dem Wasserbad digerirt. Beim Erkalten fällt das Nitrosamin in farblosen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol schon in der Kälte, in kaltem Wasser hingegen nicht. Schmelzp. 52°. Giebt die Liebermann'sche Reaction bereits in der Kälte und wird

durch Erwärmen mit Salzsäure in salzsaures 4-Methyldibenzylamin umgewandelt.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C	75,59	75,58 %
H	7,09	7,48 „
N	11,02	11,19 „.

II. Reduktion in alkalischer Lösung.

4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.CH_3$.

4-Methylbenzaldazin wird in heiss gesättigter alkoholischer Lösung 3—4 Stunden lang mit dem Anderthalbfachen des benöthigten Natriumamalgams gekocht. Aus der vom Quecksilber abfiltrirten und mit Wasser versetzten schmutziggrünen Lösung fällt beim Abkühlen das Hydrazon in flimmernden Blättchen aus. Aus Alkohol werden schöne, den Anthracenkrystallen ähnliche grosse Tafeln erhalten, die bei 101° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Aether, Benzol und Alkohol. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt das Hydrazon zu einem hellgelben Oel, bei längerem Kochen damit macht sich der mit Wasserdämpfen flüchtige p-Tolylaldehyd bemerkbar. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon ist gegen Säuren und Oxydationsmittel äusserst unbeständig; beim Liegen an der Luft wird es in kurzer Zeit halbölig.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$:	Gefunden:	
C	80,65	80,54	80,25 %
H	7,57	8,14	8,09 „
N	11,78	11,71	—.

Das Molekulargewicht wurde nach der Beckmann'schen Methode in Benzollösung bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:
M	236	226.

Pikrinsaures 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.CH_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die alkoholische Lösung des Hydrazins wird mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 132°.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}N_5O_7$:	Gefunden:
N	14,99	15,15 %.

Acetyl-4-methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3)N:CH.C_6H_4.CH_3$.

Man versetzt die alkoholische Lösung des Hydrazons mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und dampft auf dem Wasserbad ein. Der nach einiger Zeit erstarrte Rückstand krystallisirt aus Alkohol in derben Blättchen. Schmelzp. 95°.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C	77,14	77,13 %
H	7,14	7,39 „
N	10,00	10,10 „.

Benzoyl-4-methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.N(COC_6H_5).N:CH.C_6H_4.CH_3$.

Wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkoholische Lösung des Hydrazons erhalten. Die aus Alkohol umkrystallisirten feinen Nadeln schmelzen bei 130,5°.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O$:	Gefunden:
C	80,70	80,87 %
H	6,43	6,65 „
N	8,19	8,35 „.

Nitroso-4-methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.CH_3$.

Fällt aus der eiskalten alkoholischen Lösung des Hydrazons auf Zusatz von Natriumnitritlösung, Eisessig und viel Wasser in kleinen Oeltröpfchen aus, die nach längerem Stehen in der Kälte zu schwach gelben, schaumigen Massen erstarren. Schöne gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelp. 111°.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
C	71,91	71,72 %
H	6,37	6,67 „
N	15,73	15,82 „.

Giebt scharf die Liebermann'sche Reaction. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entweicht salpetrigsaures Gas, und in der Flüssigkeit scheidet sich p-Tolylaldehyd aus.

4-Methyldibenzal-4-methyldibenzylhydrotetrazon,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH_3$$
$$CH_3.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH_3$$

Das Hydrazon wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Quecksilberoxyd so lange gekocht, bis kein gelbes Oxyd mehr sichtbar ist. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung entstehen feine, äusserst leichte Nadeln, die bei 163° schmelzen. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd liefert 4-Methylbenzaldazin.

	Berechnet für $C_{32}H_{34}N_4$:	Gefunden:
C	81,01	80,69 %
H	7,18	7,49 „
N	11,81	11,84 „.

Die Molekulargrösse wurde nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung ermittelt:

	Berechnet:	Gefunden:
M	474	458.

Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure wird fast genau die Hälfte des Hydrazons als 4-Methylbenzaldazin abgespalten, aus der daneben entstehenden braunen Masse konnte kein einheitlicher Körper isolirt werden. Concentrirte wässrige Salzsäure liefert 4-Methylbenzaldazin und p-Tolylaldehyd.

Symmetrisches 4-Methyldibenzylhydrazin,
$$CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3.$$

4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung quantitativ in symmetrisches 4-Methyldibenzylhydrazin über. Letzteres entsteht direct bei Anwendung überschüssigen Amalgams aus 4-Methylbenzaldazin. Man bringt die alkoholische Lösung nach der Reduction mit Wasser auf das 3—4-fache Volumen und säuert mit Salzsäure schwach an. Die quantitativ abgeschiedene flockige Masse wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich, sehr schwer dagegen in kochendem Wasser, annähernd in 3000 Theilen. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich. Die feinen, farblosen, glänzenden Nadeln schmelzen bei 236°.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_2Cl$:	Gefunden:	
C	69,44	69,27	69,33 %
H	7,60	7,94	7.89 „
N	10,13	10,09	— „
Cl	12,83	12,91	— „.

Die freie Base entsteht aus dem Chlorhydrat mit Aetzkali und wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen der ätherischen Lösung werden prächtige, schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 67° schmelzen. Länger wie einen Tag lässt sich die freie Basis selbst im Exsiccator nicht aufbewahren; an der Luft zersetzt sie sich noch weit früher. Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen grosse Mengen bereits in der Kälte, etwas geringere Alkohol.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$:	Gefunden:
C	80,00	80,23 %
H	8,33	8,30 „
N	11,67	11,77 „.

Molekulargewicht, nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt:

	Berechnet:	Gefunden:	
M	240	229	218.

Die frische Basis wird in ätherischer Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas in das Chlorhydrat zurückverwandelt.

Diacetyl-4-methyldibenzylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3).N(CO.CH_3).CH_2.C_6H_4CH_3$.

Entsteht bei etwa zweistündigem Erhitzen von salzsaurem 4-Methyldibenzylhydrazin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 112°.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden:
C	74,08	74,13 %
H	7,41	7,62 „
N	8,64	8,68 „.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 4-Methyldibenzylhydrazin.

Die eisessigsaure Lösung der reinen Base färbt sich, mit Natriumnitritlösung versetzt, tief gelb. Die auf Zusatz von

Wasser ausfallenden Oeltropfen werden bald fest. Die reine Substanz schmilzt bei 111°, ebenso wie die Nitrosoverbindung des 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazons. Auch nach der optischen Untersuchung sind die beiden Verbindungen identisch.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
C	71,91	72,13 %
H	6,37	6,54 „
N	15,73	15,79 „.

Oxydation des 4-Methyldibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd.

4-Methyldibenzylhydrazin liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung nur 4-Methylbenzaldazin. Zwischenprodukte waren nicht zu erhalten.

Pikrinsäure und 4-Methyldibenzylhydrazin.

Versucht man das Pikrat der Basis darzustellen nach den obigen Angaben für die Bildung des pikrinsauren Salzes des 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazons, so gewinnt man letzteres Pikrat selbst. Goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 130°.

	Berechnet für $C_{22}N_{21}N_5O_7$:	Gefunden:
C	56,64	56,70 %
H	4,49	4,75 „.

4-Methylbenzylhydrazinchlorhydrat, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, und sofort ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Der abgespaltene p-Tolylaldehyd geht schon mit den ersten Antheilen in der Hauptmenge über. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird im Vacuum eingedampft, und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung scheidet sich salzsaures 4-Methylbenzylhydrazin in farblosen, prächtig glänzenden Blättern ab, die bei 152° schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
C	55,65	55,57 %
H	7,54	7,91 „
N	16,23	16,07 „.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden von 4-Methylbenzylhydrazin bereits in der Kälte reducirt.

Mit Natriumnitrit scheiden sich in wässriger Lösung zunächst gelbe Flocken ab, die wahrscheinlich das unbeständige Nitrosohydrazin darstellen und auf Zusatz von Eisessig zu einem mit Wasserdämpfen flüchtigen Oel von stark süsslich aromatischem Geruch zerfliessen, das wohl sicher als das betreffende Azoimid aufgefasst werden muss:

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + H_2O.$$

Nitroso-4-methylbenzylhydrazin 4-Methylbenzylazoïmid.

p-Tolylaldehyd liefert mit salzsaurem 4-Methylbenzylhydrazin in wässriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat das oben beschriebene 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon zurück.

Untersuchungen über 4-Methylbenzylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$

(gemeinschaftlich mit Herrn **G. Sprenger**).

4-Methylbenzylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$.

Salzsaures 4-Methylbenzylhydrazin wird mit festem Aetzkali und wenig Wasser versetzt, und die ausgeschiedene Base mit Aether aufgenommen. Das nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel geht im Vacuum bei 135° und 18 Mm. Druck über und erstarrt in der gekühlten Vorlage zu einer strahlig krystallinischen Masse von ausgesprochen aminartigem Geruch, welche gegen 40°—41° schmilzt.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$:	Gefunden:
C	70,59	70,26 %
H	8,82	8,74 „
N	20,59	20,27 „

4-Methylbenzylhydrazin reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Die Base ist sehr unbeständig und verliert schon nach wenigen Tagen beträchtliche Mengen Stickstoff.

Pikrinsaures 4-Methylbenzylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird mit ätherischer Pikrinsäurelösung überschichtet. An der Berührungs-

stelle scheiden sich alsbald gelbe Nadeln des pikrinsauren Salzes ab. Die aus Wasser erhaltenen breiten gelben Nadeln schmelzen unter Zersetzung bei 144°.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5O_7$	Gefunden:
N	19,18	19,32 %.

4-Methylbenzylhydrazin bildet leicht mit Aldehyden und Ketonen in essigsaurer Lösung zum Theil äusserst unbeständige Verbindungen.

o-Oxybenzal-4-methylbenzylhydrazon,
$C_6H_4.OH.CH:N.NH.\ CH_2.C_6H_4.CH_3$.

Die mit Natriumacetat versetzte wässrige Lösung des salzsauren Salzes scheidet beim Schütteln mit der berechneten Menge Salicylaldehyd das Hydrazon in weissen Flocken ab. Aus Alkohol erhält man relativ beständige, prächtig schimmernde Blättchen von schwach gelber Farbe, die gegen 105° schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	11,67	11,87 %.

p-Methoxybenzal-4-methylbenzylhydrazon,
$C_6H_4.OCH_3.CH:N.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$.

Aus Alkohol schneeweisse glänzende Blättchen, die an der Luft schon in kurzer Zeit verschmieren. Schmelzp. ca. 112°.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N	11,02	10,79 %.

Chloral-4-methylbenzylhydrazon,
$CCl_3.CH:N.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$.

Scheidet sich aus verdünntem Alkohol in mikrokrystallinen Nädelchen von Schmelzp. 88° ab.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2Cl_3$:	Gefunden:
N	10,54	10,48 %.

Brenztraubensäure-4-methylbenzylhydrazon,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}\!\!>\!C:N.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3.$$

Krystallisirt aus Alkohol in breiten, glänzenden, ziemlich beständigen Blättern vom Schmelzp. 77°—78°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	13,59	13,98 %.

4-Methylbenzylsemicarbazid,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$.

Fällt sofort als weisser Krystallbrei aus beim Vermischen concentrirter wässriger Lösungen von salzsaurem Salz und cyansaurem Kali. Aus verdünntem Alkohol schöne weisse Blättchen, die unscharf bei 142° schmelzen.

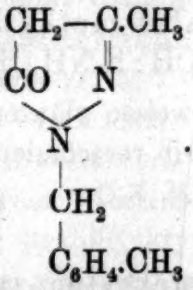
	Berechnet für $C_9H_{13}N_3O$:	Gefunden:
N	23,47	23,68 %.

4-Metylbenzylphenylthiosemicarbazid,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.

Entsteht durch Vereinigung von salzsaurem 4-Methylbenzylhydrazin mit Phenylsenföl in concentrirter alkoholischer Lösung auf Zusatz von Natron. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man grosse glänzende Blätter vom Schmelzp. 132°—133°.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
N	15,50	15,55 %.

1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon,



Aequivalente Mengen von 4-Methylbenzylhydrazin und Acetessigester reagiren miteinander unter starker Wärmeentwicklung. Durch länger fortgesetztes Erhitzen im Oelbade auf 130° erhält man eine rothbraune zähflüssige Masse. Das daraus durch Verreiben mit Aether gewonnene Pyrazolon schmilzt bei 154°—155°.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	13,86	13,48 %.

Dibenzoyl-4-methylbenzylhydrazin,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.N_2H(COC_6H_5)_2$.

Kann leicht nach der Schotten-Baumann'schen Reaction dargestellt werden. Aus Alkohol wunderschöne Nadeln vom Schmelzp. 165°.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,14	8,39 %.

Spaltung des 4-Methylbenzylhydrazins durch Kochen mit Säuren.

4-Methylbenzylhydrazin ist in kalten verdünnten Mineralsäuren wenig löslich, beim Erwärmen damit löst es sich auf unter Bildung der entsprechenden Salze. Destillirt man aber die so erhaltenen sauren Lösungen, so tritt unter Aufnahme von Wasser Spaltung ein in Hydrazinsalz und 4-Methylbenzylalkohol. Ersteres kann mit Benzaldehyd leicht als Benzalazin nachgewiesen werden, während der Alkohol bei Anwendung von Schwefelsäure oder Salzsäure weiter verändert wird. Denn Schwefelsäure verharzt den gebildeten Alkohol sofort, und Salzsäure führt denselben in das entsprechende Chlorid über, das beim Abdestilliren mit den Wasserdämpfen als leicht bewegliches Oel übergeht und der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann.

Synthetisch dargestellter 4-Methylbenzylalkohol ging gleichfalls bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure zum grossen Theil in das Chlorid über.

Das durch Destillation von 4-Methylbenzylhydrazin mit verdünnter Salzsäure erhaltene 4-Methylbenzylchlorid siedet bei 90° unter 20 Mm. Druck.

	Berechnet für C_8H_9Cl:	Gefunden:
Cl	25,27	25,46 %.

Zur weiteren Characterisirung wurde das durch Spaltung von 4-Methylbenzylhydrazin mit Salzsäure gewonnene 4-Methylbenzylchlorid nach der von Gabriel[1]) beim Benzylchlorid angewandten Methode durch Erhitzen mit Phtalimidkalium im Oelbad auf 180°—200° in 4-Methylbenzylphtalimid übergeführt. Das noch nicht beschriebene 4-Methylbenzylphtalimid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen weissen Nadeln, die bei 116°—117° schmelzen.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
N	5,57	5,50 %.

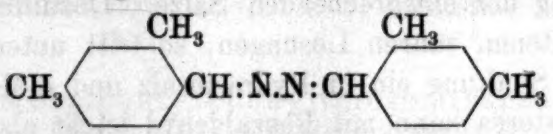
Synthetisch durch Erhitzen von 4-Methylbenzylalkohol mit verdünnter Salzsäure dargestelltes 4-Methylbenzylchlorid liefert

[1]) Ber. 20, 2227.

mit Phtalimidkalium die gleiche Substanz vom Schmelzp. 116°—117°.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
N	5,57	5,59 %.

Untersuchungen über 2,4-Dimethylbenzaldazin,



(gemeinschaftlich mit Herrn **E. Haager**).

2,4-Dimethylbenzaldazin, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$.

2,4-Dimethylbenzaldehyd, nach der Gattermann'schen Methode aus Metaxylol dargestellt, wird mit wässriger Hydrazinsulfatlösung versetzt und unter öfterem Durchschütteln 1—2 Tage lang stehen gelassen. Aus Alkohol prächtige derbe Krystalle vom F.-P. 118°. Das Azin löst sich mit intensiver Gelbfärbung unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure und kann daraus selbst nach 8tägigem Stehen quantitativ mit unverändertem Schmelzpunkt wieder gefällt werden.

Die Molekulargrösse wurde nach Beckmann durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes in Benzol bestimmt:

	Berechnet:	Gefunden:
M	264	261.

Salzsaures 2,4-Dimethylbenzaldazin, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$, HCl.

Wird aus der ätherischen Lösung durch trocknes Salzsäuregas gefällt. Die aus Alkohol erhaltenen kleinen, glänzendgelben Nadeln schmelzen bei 178°—179° unter Gasentwicklung.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2Cl$:	Gefunden:	
N	9,31	9,48	—
Cl	11,81	11,56	11,89 %.

I. Reduktion in saurer Lösung.

2,4-Dimethylbenzaldazin wird mit überschüssigen Mengen Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung etwa 4 Stunden lang gekocht.

Das auf Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure ausfallende unangegriffene Azin wird abfiltrirt, und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Natronlauge ausgeäthert. Die ätherische Lösung scheidet nach dem Eindampfen auf Zusatz von concentrirter Salzsäure salzsaures 2,4-Dimethyldibenzylamin ab; Ausbeute 25%—30%. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und der ölig abgeschiedene 2,4-Dimethylbenzaldehyd mit Aether ausgezogen. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen salzsaures 2,4-Dimethylbenzylamin; Ausbeute 50%.

Die mit Natronlauge übersättigte Reduktionsflüssigkeit wurde nach dem Ausäthern destillirt, und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen und eingeengt. Die im Destillat mit Platinchlorid entstehende krystallinische Fällung erwies sich als Platinsalmiak.

Salzsaures 2,4-Dimethylbenzylamin, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH_2$, HCl.

Aus Alkohol glänzend-weisse Blättchen vom Schmelzp. 212°. Hinrichsen[1]) giebt den Schmelzp. 210° an.

	Berechnet für $C_9H_{14}NCl$:	Gefunden:
N	8,16	8,38 %.

Die glänzenden gelben Krystalle des daraus erhaltenen Platindoppelsalzes schmelzen, wie bei Hinrichsen, unter Zersetzung bei 226°—227°.

Salzsaures 2,4-Dimethylbenzylamin ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, in Aether unlöslich.

Salzsaures 2,4-Dimethyldibenzylamin, $\begin{matrix}(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\\(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$, HCl.

Krystallisirt aus Wasser in schönen, wie Glaswolle aussehenden farblosen Nadeln vom Schmelzp. 226°—227°. Es ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, jedoch schwerer wie das entsprechende primäre Amin, unlöslich in Aether.

---

[1]) Ber. 21, 3083.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2Cl$:	Gefunden:	
C	74,74	74,88	—
H	8,30	8,45	—
N	4,84	4,89	5,00 %
Cl	12,11	12,08	—

2,4-Dimethyldibenzylamin,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\\(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\end{matrix}\rangle NH.$$

Wird aus dem salzsauren Salz mit Kali abgeschieden.

Die Base ist bei Zimmertemperatur ein halbfester, etwas gelbstichiger Körper, der bei 28,5° erstarrt. Unlöslich in Wasser, spielend löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Siedepunkt 217°—218° bei 14 Millimet. Die Molekulargrösse, durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt, ergab:

	Berechnet:	Gefunden:	
M	253	251,4	251,7.

Salpetersaures 2,4-Dimethyldibenzylamin,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\\(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\end{matrix}\rangle NH,\ HNO_3.$$

Grosse weisse Tafeln, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen und auch in heissem Wasser äusserst schwer, leichter in Alkohol löslich sind.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_3N_2$:	Gefunden:
N	8,86	8,58 %.

Pikrinsaures 2,4-Dimethyldibenzylamin,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\\(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\end{matrix}\rangle NH,\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Freies 2,4-Dimethyldibenzylamin wird in Benzollösung mit concentrirter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das nach kurzem Stehen abgeschiedene Pikrat krystallisirt aus Alkohol in undeutlichen schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 142°—143°.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_7N_4$:	Gefunden:
N	11,61	11,64 %.

2,4-Dimethyldibenzylaminplatinchlorid,

$$\left(\begin{matrix}(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\\(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH,\ HCl\right)_2 PtCl_4.$$

Fällt aus einer warmen concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchloridlösung aus. Die aus Alkohol erhaltenen rothbraunen Krystalle schmelzen bei 188° unter Zersetzung.

	Berechnet für $C_{36}H_{48}Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	21,22	20,96 %.

2,4-Dimethyldibenzylaminquecksilberchlorid,

$$\left(\begin{matrix}(CH_3)_2.C_3H_2.CH_2\\(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH,\ HCl\right)_2 HgCl_2.$$

Der aus der warmen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Sublimat gefällte Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, schön ausgebildeten Krystallen, die bei 157° schmelzen.

	Berechnet für $C_{36}H_{48}Cl_4Hg$:	Gefunden:
Hg	23,52	23,92 %.

Salpetrigsaures 2,4-Dimethyldibenzylamin,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\\(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH,\ HNO_2.$$

Wird aus der concentrirten, wässrigen Lösung des salzsauren 2,4-Dimethyldibenzylamins mit Natriumnitritlösung allmählich quantitativ in Flocken gefällt. Aus Alkohol kleine, farblose, breite Nadeln vom Schmelp. 147°.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden:
C	72,00	72,10 %
H	8,00	8,33 „
N	9,33	9,45 „

Giebt mit Phenol und Schwefelsäure schon in der Kälte die Liebermann'sche Reaction. Das Salz ist in trockenem Zustand selbst auf einem kochenden Wasserbad völlig beständig. Bei mehrmaligem Eindampfen mit Alkohol geht es dagegen allmählich quantitativ in das Nitroso-2,4-dimethyldibenzylamin über.

Nitroso-2,4-dimethyldibenzylamin,

$$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\rangle N.(NO).$$
$$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2\rangle$$

Salpetrigsaures 2,4-Dimethyldibenzylamin wird mit wenig Alkohol 3—4 Stunden lang auf einem stark kochenden Wasserbad unter zeitweiser Erneuerung des Alkohols digerirt. Aus Alkohol werden kleine, schwach gelbliche, körnige Krystalle erhalten. Schmelzp. 73°.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O$:	Gefunden:	
C	76,59	76,32	—
H	7,80	8,31	—
N	9,92	9,89	9,70 %.

Giebt die Liebermann'sche Reaction erst beim Erwärmen.

II. Reduktion in alkalischer Lösung.

2,4-Dimethylbenzaldazin wird in alkoholischer Lösung mit der auf vier Wasserstoffatome berechneten Menge Natriumamalgams 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt. Aus der vom Quecksilber abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Abkühlen allmählich weisse Krystalle von 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$ aus. Ausbeute 40%—50%. Das Filtrat wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt; dabei fällt salzsaures 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin voluminös aus; Ausbeute etwa 50%.

2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon,

$$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_3.(CH_3)_2.$$

Aus Alkohol prächtig diamantglänzende Nadeln oder kugelig aggregirte, farblose Büschel vom Schmelzp. 77°—78°. Das Hydrazon ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Eisessig. Zersetzt sich an der Luft unter Gelbfärbung innerhalb weniger Stunden und ist auch im Vacuumexsiccator nicht haltbar. Die Substanz ist gegen Alkalien relativ beständig, wird dagegen schon durch die geringsten Säuremengen unter Gelbfärbung zersetzt.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C	81,20	80,91 %
H	8,27	8,57 „
N	10,52	10,42 „.

Die Molekulargrösse wurde nach Beckmann durch Erniedrigung des Gefrierpunkts in Benzol bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:	
M	266	257	270.

Pikrinsaures 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon,

$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Wird aus der alkoholischen Lösung des Hydrazons mit alkoholischer Pikrinsäure erhalten und krystallisirt aus Alkohol in Büscheln schöner gelber Nadeln vom Schmelzp. 127°—128°.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}O_7N_5$:	Gefunden:	
N	14,14	14,39	14,25 %.

Acetyl-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon,

$(CH_3)_2.C_6H_3CH_2.N(COCH_3).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$.

Das Hydrazon wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid vorsichtig eingedampft. Lange, haarförmige Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 137,5°.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O$:	Gefunden:
C	77,92	77,66 %
H	7,79	7,84 „
N	9,09	9,15 „.

Benzoyl-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon,

$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.N(COC_6H_5).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$.

Die alkoholische Lösung des Hydrazons wird mit Benzoylchlorid in kleinem Ueberschusse versetzt und eingedampft. Der gelbgefärbte Rückstand krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen, filzigen Nadeln, die bei 136° schmelzen.

	Berechnet für $C_{25}H_{26}N_2O$:	Gefunden:
C	81,08	80,96 %
H	7,02	7,26 „
N	7,56	7,65 „.

Nitroso-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_3.(CH_3)_2$.

Fällt aus der mit Natriumnitrit und Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung des Hydrazons entweder unmittelbar oder

nach dem Verdünnen mit Wasser in gelben Nadeln aus. Krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen Büscheln langer, glänzend gelber Nadeln vom Schmelzp. 68°. Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
C	73,20	73,02 %
H	7,11	7,58 „
N	14,23	14,25 „.

2,4-Dimethyldibenzal-2,4-dimethyldibenzylhydrotetrazon,

$$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.N.N:CH.C_6H_3.(CH_3)_2$$
$$\vert$$
$$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.N.N:CH.C_6H_3.(CH_3)_2$$

Das Hydrazon wird in alkoholischer Lösung mit gepulvertem Quecksilberoxyd gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet nach längerem Stehen in der Kälte grüngelbe Krystalle ab, die aus Alkohol in schwach gelbstichigen, glänzenden Körnern erhalten werden, die bei 137°—138° unter Gasentwicklung schmelzen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Aldehyd abgespalten. Das Hydrotetrazon zeigt mit concentrirter Schwefelsäure die Bülow'sche Reaction.

	Berechnet für $C_{36}H_{42}N_4$:	Gefunden:
C	81,50	81,27 %
H	7,90	8,16 „
N	10,56	10,74 „.

Die Molekulargrösse wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunkts in Benzollösung bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:	
M	530	517	509.

Das Hydrotetrazon wird beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure in 2,4-Dimethylbenzaldazin vom Schmelzp. 118° und eine nicht näher untersuchte harzige Masse gespalten.

Symmetrisches 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin,

$$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_3.(CH_3)_2.$$

2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon geht bei weiterer Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung n das symmetrische 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin über.

Salzsaures 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_3.(CH_3)_2$, HCl.

Krystallisirt aus Alkohol in vollkommen haltbaren, prächtig glänzenden, laugen schneeweissen Nadeln vom Schmelzp. 200°. Auffallend ist die geringe Löslichkeit in Wasser; selbst bei Siedehitze löst es sich nur im Verhältniss 1 : 3000. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure wird Hydrazin abgespalten.

	Berechnet für $C_{18}H_{25}N_2Cl$:	Gefunden:	
C	70,93	70,60	— %
H	8,21	8,61	— „
N	9,19	9,14	8,87 „
Cl	11,65	11,71	12,01 „.

Das freie 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin wird aus dem salzsauren Salz mit Aetzkali abgeschieden und krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 58,5°.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2$:	Gefunden:
C	80,59	80,58 %
H	8,95	8,55 „
N	10,44	10,17 „.

Das Molekurlargewicht wurde durch Erniedrigung des Erstarrungspunkts in Benzol bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:	
M	268	307	265.

Die Basis ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether, Ligroïn, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. An der Luft hält sie sich etwa drei Tage, in einer Kohlendioxydatmosphäre im geschlossenen Rohr dauernd.

Merkwürdig ist das Verhalten gegen Salzsäure. Aetherische oder alkoholische Salzsäure bewirken niemals glatte Salzbildung; um die Base in das salzsaure Salz zurückzuverwandeln, muss man zum Schutz gegen Oxydation mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhitzen und das Filtrat nach Zusatz von Wasser mit verdünnter Salzsäure fällen.

Symmetrisches Diacetyl-2,4-dimethyldibenzylhydrazin, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.N(CO.CH_3).N(CO.CH_3).CH_2.C_6H_3.(CH_3)_2$.

Entsteht beim Kochen von salzsaurem 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Kleine farblose Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 125°.

	Berechnet für $C_{22}H_{28}N_2O_2$:	Gefunden:	
C	75,00	74,95	75,03 %
H	7,95	8,35	8,20 „
N	7,95	8,06	— „.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin.

Die eisessigsaure Lösung der Base wird mit Natriumnitritlösung versetzt und nach einigem Stehen mit Wasser gefällt. Aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 68° schmelzen.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
C	73,20	73,09 %
H	7,11	7,18 „
N	14,23	13,91 „.

Die Verbindung stimmt also im Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung und ebenso im optischen Verhalten vollkommen mit dem Nitrosoderivat des Hydrazons überein. Die Mischung beider Verbindungen schmolz gleichfalls genau bei 68°.

Oxydation des symmetrischen 2,4-Dimethyldibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd.

Die absolut-alkoholische Lösung der Base wird mit Quecksilberoxyd gekocht. Das tief gelbe Filtrat scheidet nach und nach Krystalle aus mit den für das oben beschriebene 2,4-Dimethyldibenzal-2,4-dimethyldibenzylhydrotetrazon charakteristischen Eigenschaften. Schmelzp. 138°. Aus der Mutterlauge liessen sich neben Schmieren beträchtliche Mengen 2,4-Dimethylbenzaldazin vom Schmelzp. 118° isoliren.

Salzsaures 2,4-Dimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

Durch eine Mischung von 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon mit Wasser und verdünnter Salzsäure wird Wasserdampf durchgeleitet. Nach dem Abtreiben des 2,4-Dimethylbenzaldehyds wird die rückständige Lösung im Vacuum bei 40°—50° eingedampft. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in langen, schneeweissen, prächtig glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 170°—171°.

	Berechnet für $C_9H_{15}N_2Cl$:	Gefunden:
C	57,91	58,27 %
H	8,04	8,19 „
N	15,01	15,03 „
Cl	19,03	18,72 „.

Salzsaures 2,4-Dimethylbenzylhydrazin ist in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Aether. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte fast augenblicklich, Fehling'sche Lösung nach kurzem Stehen reducirt.

Das Hydrazin rückwärts durch Condensation mit 2,4-Dimethylbenzaldehyd in das Hydrazon zu verwandeln, gelang nicht. Sehr leicht gelingt dagegen die Condensation mit Benzaldehyd zu:

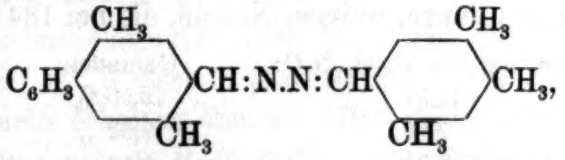
Benzal-2,4-dimethylbenzylhydrazin,

$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$.

Kurze, breit ausgebildete, sehr schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 92°—93° aus Alkohol. Die Verbindung ist relativ luftbeständig.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$:	Gefunden:
N	11,76	11,93 %.

Untersuchungen über 2,4,5-Trimethylbenzaldazin,



(gemeinschaftlich mit Herrn **E. Harding**).

2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon,

$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$.

Pseudocumol wird nach der Gattermann'schen Methode in 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd verwandelt, und das aus letzterem durch Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung gewonnene 2,4,5-Trimethylbenzaldazin in der mehrfach erwähnten Weise in

alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam gelinde reducirt. Das Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll seideglänzenden, unbeständigen Nadeln, die bei 134° schmelzen.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2$:	Gefunden:
C	81,85	81,63 %
H	8,57	8,84 „
N	9,36	9,52 „.

Die Molekulargrösse wurde nach der Beckmann'schen Methode ermittelt.

	Berechnet:	Gefunden:	
M	294	311	309,7.

Pikrinsaures 2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon,

$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.N:CH.C_6H_2.(CH_3)_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Wird aus Aether in prachtvollen gelben Nadeln erhalten vom Schmelzp. 169°.

	Berechnet für $C_{26}H_{29}N_5O_7$:	Gefunden:
C	59,77	59,77 %
H	5,36	5,17 „
N	13,39	13,25 „.

Acetyl-2,4,5-trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.N(COCH_3).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$.

Eine Lösung des Hydrazons in überschüssigem Essigsäureanhydrid wird unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, feinen, weissen Nadeln, die bei 184° schmelzen.

	Berechnet für $C_{22}H_{28}N_2O$:	Gefunden:
C	78,57	78,50 %
H	8,33	8,32 „
N	8,33	8,54 „.

Benzoyl-2,4,5-trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.N(COC_6H_5).N:CH.C_6H_2.(CH_3)_3$.

Entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf 2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol erhält man schöne, lange, weisse Nadeln vom Schmelzp. 187°.

	Berechnet für $C_{27}H_{30}N_2O$:	Gefunden:
C	81,41	81,40 %
H	7,54	8,10 „
N	7,03	6,89 „.

Nitroso-2,4,5-trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$.

Fällt aus der mit Natriumnitrit und Eisessig versetzten alkoholischen Lösung des Hydrazons auf Zusatz von Wasser aus. Krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Nadeln von gelber Farbe, die bei 118° schmelzen.

	Berechnet für $C_{20}H_{25}N_3O$:	Gefunden:
C	74,31	74,13 %
H	7,74	7,62 „
N	13,00	13,27 „.

Symmetrisches 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin,
$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_2.(CH_3)_3$.

Das symmetrische 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin entsteht sowohl durch weitere Reduction von 2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon, als auch direkt aus 2,4,5-Trimethylbenzaldazin bei Anwendung überschüssigen Natriumamalgams und wird aus der alkoholischen Reductionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser und verdünnter Salzsäure als schwer lösliches salzsaures Salz abgeschieden.

Salzsaures symmetrisches 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_2.(CH_3)_3$, HCl.

Besonders charakteristisch für dieses Salz ist die geringe Löslichkeit in Wasser. Aus Alkohol werden haarförmige, lange Nadeln erhalten, die bei 170°—171° schmelzen.

	Berechnet für $C_{20}H_{29}N_2Cl$:	Gefunden:
N	8,42	8,47 %
Cl	10,98	10,85 „.

Symmetrisches 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_2.(CH_3)_3$.

Man versetzt eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit alkoholischem Kali, fügt Wasser zu und filtrirt die ausgeschiedene Base ab. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol

in weissen, rhombischen, sehr unbeständigen Krystallen. Schmelzpunkt 128°.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}N_2$:	Gefunden:
N	9,46	9,47 %.

Die Molekulargrösse wurde nach Beckmann durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:	
M	296	305	321.

Salpetrige Säure führt symmetrisches 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin in Nitroso- 2,4,5-trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon über; mit Pikrinsäure entsteht pikrinsaures Hydrazon.

2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.NH_2$.

Salzsaures 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH_2$, HCl.

2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon wird in der mehrfach beschriebenen Weise mit verdünnter Salzsäure unter Durchleiten von Wasserdampf in 2,4,5-Trimetylbenzaldehyd und salzsaures 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin gespalten. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum bei 40°—50° das salzsaure 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin als weisse Krystallmasse.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser werden kurze, glänzende Nadeln, aus Alkohol dagegen lange, haarförmige, schneeweisse Nadeln erhalten. Schmelzp. 239°—240°.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}N_2Cl$:	Gefunden:
C	59,85	59,78 %
H	8,47	8,50 „
N	13,97	14,06 „.

2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.NH_2$.

Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz mit festem reinem Kali und wenig Wasser abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Der nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wird im Vacuum destillirt. Das übergehende 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse. Die Base ist sehr un-

beständig und verliert schon nach kurzem Aufbewahren beträchtliche Mengen Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2$:	Gefunden:
N	17,08	16,79 %.

Benzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon,
$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2NH.N:CH.C_6H_5$.

Wird durch Schütteln einer alkoholischen Lösung der Base mit Benzaldehyd gewonnen. Benzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in sehr wenig beständigen Tafeln, die bei 89°—90° schmelzen.

2,4,5-Trimethylbenzylsemicarbazid,
$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2NH.NH.CO.NH_2$.

Entsteht durch Vereinigung von salzsaurem 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin und cyansaurem Kali iu wässriger Lösung. Aus Wasser schöne weisse Nadeln vcm Schmelzp. 174°—175°.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	20,29	20,47 %.

2,4,5-Trimethylbenzylphenylthiosemicarbazid,
$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.

Phenylsenföl reagirt mit einer alkoholischen Lösung von 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin unter Erwärmung. Das entstehende 2,4,5-Trimethylbenzylphenylthiosemicarbazid krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, haarförmigen Nadeln. Schmelzp. 167°—168°.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}N_3S$:	Gefunden:
N	14,05	14,39 %.

Brenztraubensäure-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon,

$$(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.N:C\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}.$$

Eine wässrige Lösung von salzsaurem 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin wird mit Natriumacetatlösung versetzt und mit Brenztraubensäure geschüttelt. Der entstehende Niederschlag krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, seideglänzenden Nadeln, die bei 91°—92° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}N_2O_2$:	Gefunden:
N	17,08	16,79 %.

Pikrinsaures 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.NH.NH_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Man überschichtet die wässrige Lösung des salzsauren 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazins mit ätherischer Pikrinsäurelösung. Die ausfallenden, aus Alkohol umkrystallisirten, gelben monoklinen Nadeln beginnen bei 163° sich zu zersetzen.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_5O_7$:	Gefunden:
N	17,81	17,65 %.

Ausser den Arbeiten über die Reduktion der oben beschriebenen Methylbenzaldazine (4-Methylbenzaldazin, 2,4-Dimethylbenzaldazin und 2,4,5-Trimethylbenzaldazin) sind im hiesigen Laboratorium ausführliche Untersuchungen über die Reduction der Oxy-, Chlor- und Nitrobenzaldazine und ebenso der Ketazine, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung im Gange. Ich habe ferner mit Herrn Glaser[1]), die noch unbekannten Aether des o-Oxybenzaldazins nach der gleichen Richtung hin untersucht.

Ich bitte die Fachgenossen, das so ausführlich in Angriff genommene Gebiet noch eine Zeit lang mir und meinen Schülern zur Bearbeitung zu überlassen.

Die neuen Untersuchungen über die Reduktion des Benzaldazins verdanke ich der ausgezeichneten Experimentirkunst meines Assistenten Hrn. Dr. Darapsky. Ich verfehle nicht, auch an dieser Stelle demselben dafür meinen besten Dank auszusprechen.

Heidelberg, 21. Juli 1900.

---

[1]) R. Glaser, Die Aether des o-Oxybenzalazins. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

Adolf Claus.

Gestorben am 4. Mai 1900.

Am 6. Juni 1838 wurde zu Cassel Adolf Carl Ludwig Claus als zweiter Sohn des ehemaligen kurfürstlich hessischen Münzwardeins Ludwig Claus geboren.

Von seiner Schulzeit, welche er in seinem Geburtsort verlebte, ist wenig zu berichten; nur selten sprach Claus von dieser weit zurückliegenden Zeit, es sei denn, dass das Gespräch auf die älteren Bestimmungsmethoden der edleren Metalle kam und er, durch das Amt seines Vaters angeregt, von Verbesserungen in der dazu benöthigten Apparatur berichtete, mit denen er sich schon zu jener Zeit gern beschäftigte. Jedenfalls absolvirte er das Gymnasium in Cassel und bewahrte seiner Vaterstadt insofern ein erkennbares Andenken, als der gebürtige Casselaner, welcher als Schüler bei ihm um Aufnahme bat, unwillkürlich eine intimere Stellung bei ihm einnahm.

Eben so wenig ist von den Verhältnissen im Elternhause zu sagen; sein einziger Bruder Carl Claus starb im Jahre 1899 als Professor der Zoologie in Wien.

Claus hatte zunächst die Absicht, Mediciner zu werden, denn am 1. November 1850 wurde er in Marburg in der medicinischen Facultät immatriculirt. Jedoch, wie es so vielen seiner Zeitgenossen ergangen ist, auch er erblickte in der aufblühenden neuen Wissenschaft, in der Chemie, mehr Heil; denn schon im nächsten Semester zählte er als Chemiker zu den Schülern von Hermann Kolbe. Letzterer war maassgebend für Claus' Ausbildung und Auffassungsweise in der Chemie. Wie oft finden wir in seinen Abhandlungen dieselbe Beharrlichkeit und Logik, durch welche Kolbe sich auszeichnete. Ueberhaupt geht man wohl nicht fehl in der Annahme, dass ein enges Band beide zusammenhielt, bildete doch die von Kolbe begründete Zeitschrift sein geliebtes, und in den letzten Jahrzehnten ausschliessliches Publicationsorgan. Dann auch dürften die Beziehungen zu England, wo Claus seine Frau kennen

lernte, durch Kolbe, der bekanntlich eine Zeit lang Playfair's Assistent in London war, eingeleitet sein.

Von Marburg siedelte Claus für kurze Zeit nach Berlin über, um sich dann in Göttingen unter Wöhler's Leitung einer selbstständigen Arbeit hinzugeben. Im Jahre 1862 wurde er zum Doctor promovirt. Noch im selben Jahre bezog er die Universität Freiburg, woselbst er bis zum Ende seiner Thätigkeit blieb. Die zuerst dort innegehabte Stellung als Assistent am Universitätslaboratorium vertauschte er mit der des Privatdocenten. Am 24. Juli 1866 habilitirte sich Claus in Freiburg auf Grund einer Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf Acrolein und das Studium der Zersetzungsprodukte des Acroleïnammoniaks bei der trocknen Destillation. Dass es bei den damaligen geringen Kenntnissen über organische Verbindungen und dem wenig vorhandenen Material nicht gelang, das später unter den Destillationsprodukten aufgefundene Methylpyridin zu entdecken, braucht uns bei dieser Arbeit des jungen Gelehrten nicht in Staunen zu setzen.

Um so mehr aber müssen wir die scharfe Logik bewundern, welche in den dann folgenden Abhandlungen der sechziger Jahre zum Ausdruck kommt, und welche sich bis auf ganz vereinzelte Ausnahmen sammt und sonders auf dem Gebiete der organisch synthetischen Chemie bewegen. Und ebenso ist es mit den weiteren Arbeiten Claus'. Das Studium der gegenseitigen Verkettung der Atome, die Beeinflussung der Bindungen durch neu hinzutretende Substituenten hat für ihn stets den grössten Reiz gehabt.

Hieran erinnern die zahlreichen Arbeiten über die Einwirkung blausaurer Salze auf halogenisirte Fette und aromatische Verbindungen und vor allen Dingen die grosse Serie der Arbeiten über substituirte Chinoline.

Bei letzteren war es Claus' Absicht, die Stellung von Substituenten im Chinolin mit einer gleichen Schärfe festlegen zu können, wie dieses schon in der Benzolreihe der Fall war; dann fesselte ihn die Aufstellung von Substituirungsregeln, und wir verdanken ihm in dieser Beziehung viel werthvolles Material.

Aber die schönste Leistung des Verstorbenen ist die Aufstellung seiner Benzolformel, welche er mit Erfolg durchgeführt

und damit seinen Namen allen Chemikern der Welt bekannt gemacht hat.

Wohl mit grösserer Schärfe und Eleganz als dieses in einem Aufsatz möglich ist, wusste Claus das Für und Wider einer jeden Formel im Colleg auseinanderzusetzen, dabei stets im Auge behaltend, dass die Formel nur zur Erklärung der beobachteten Thatsachen dienen, und eben nur ein Mittel zum Zweck der Verdeutlichung darstellen soll.

Es ist unmöglich, in einer gedrängten Schrift, wie der vorliegenden, sämmtlicher Arbeiten von Claus zu gedenken. Fast auf jedem Gebiete in der organischen Chemie war er thätig. So erinnere ich an seine Arbeiten in der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe, an die vielen Arbeiten über Alkaloïde u. s. w. Dass bei seiner Anhänglichkeit an die Structurchemie Claus durch diese eben alles erklärlich schien — ich erinnere an die Erklärung der Isomerie der Oxime — ist selbstverständlich, und von diesem Standpunkte aus müssen wir seine gegen die Stereochemie gerichteten Arbeiten betrachten.

Einige der wichtigsten Daten seines Lebens mögen hier Erwähnung finden.

Am 4. April 1867, also etwa ein Jahr nach seiner Habilitation wurde Claus zum ausserordentlichen Professor ernannt; am 28. November 1871 erfolgte seine Ernennung zum besoldeten ausserordentlichen Professor der Chemie und chemischen Technologie. Unterdessen hatte Claus sich am 28. Mai 1867 mit Fräulein Alice Warder aus London verheirathet. Der leider kurzen Ehe, seine Frau starb im April 1874, entstammen vier Kinder. Am 10. Juni 1875 wurde er Ordinarius und übernahm, nachdem Professor von Babo in den Ruhestand getreten war, am 2. Oktober 1883 die Direction des chemischen Institutes der Universität Freiburg. In dieser Eigenschaft als Director des chemischen Universitätslaboratoriums nun war er der rechte Mann am rechten Platz.

Beseelt von der Liebe zur Wissenschaft, das unermessliche Feld der organischen synthetischen Chemie vor sich und mit einer Schaar treuer Schüler versehen, hatte er Gelegenheit, sich der Wissenschaft und der heranwachsenden chemischen Jugend nützlich zu erweisen und diese Gelegenheit hat er in

seltenem Maasse ausgenützt: Claus' Publicationen sind, viele Gebiete der organischen Chemie berührend, eine ganz nennenswerthe Anzahl, und jedes Jahr war der Zuzug von jungen Chemikern nach Freiburg im Zunehmen begriffen.

Seine Hauptaufgabe suchte er im Laboratorium, im wissenschaftlichen Verkehr mit seinen Schülern, und deshalb denkt wohl Jeder, der unter Claus' Leitung gearbeitet hat, mit Freude an die im Freiburger Laboratorium verlebten Zeiten zurück.

Alles Aesserliche war Claus von Grund aus unsympathisch; nobel in seiner Anschauungsweise, bestrebt die Wahrheit in der Natur zu ergründen, liess er sich nicht durch conventionelle und althergebrachte Formen binden.

Eine der Haupteigenschaften des Verblichenen war — es giebt keinen anderen Ausdruck dafür — seine Liebe zu seinen Schülern; das Wohl und Wehe von ihnen lag ihm stets am Herzen und in beispielloser Weise wusste er für diese einzutreten. Dem jungen Studenten stand er mit Rath und That zur Seite, nahm mehr die Stelle eines väterlichen Freundes, als die des unnahbaren Lehrers ein. Dieses hatte zur Folge, dass das Leben im Claus'schen Laboratium dem einer grossen Familie glich, ähnlich wie wir es in den Beschreibungen der ersten chemischen Laboratorien in Deutschland von Liebig und Wöhler lesen. Ohne Umschweife hatte jeder Schüler zu jeder Zeit freien Zutritt in das meist so gefürchtete Heiligthum des Professors, und auch hier war jeder einer guten und nachsichtigen Aufnahme gewiss. Wie mancher junge Student ging, seiner Schwäche wohl bewusst, mit einem leisen Zittern zu seinem Lehrer. Claus pflegte seinen Leuten in ganz besonderer Weise „auf den Zahn zu fühlen". Wie er jedem Autoritätsglauben abhold war, so pflegte er seinen Schüler nicht zu entmuthigen, indem er ihn fühlen liess, wie bitter wenig er wusste, sondern gerade das Gegentheil suchte er zu bewirken. Anfangend mit den einfachsten Sachen liess er den jungen Chemiker selbstständig das von ihm Gesagte weiter entwickeln, bis schliesslich der Punkt kam, wo es mit dessen Weisheit aus war. Dann sprang der Lehrer ein und weihte seinen Schutzbefohlenen in einer klaren handgreiflichen Weise in die ihm noch dunkeln

Wege der Chemie ein, und zwar so, dass der Schüler den Lehrer verliess mit dem Gefühl doch etwas gewusst haben und mit der Überzeugung, dass alles doch sehr einfach sei und dass auch er, der ganz junge Fuchs, bald einen tieferen Einblick in die Chemie erhalten könne. Eine ganz eigenartige Methode des Lehrens hatte Claus, eigenartig insofern, als es ihm nicht darauf ankam, dass Jemand — um einen landläufigen Ausdruck zu gebrauchen — viel wusste. Ein Schwulst von auswendig gelernten Sachen war ihm verhasst; nie und nimmer pflegte er darauf Werth zu legen, in der berechtigten Meinung, dass alles derart Gelernte bald wieder vergessen werde.

Was er bei seiner Methode im Auge hatte, war, dem Schüler, wie er sich ausdrückte, „einen Sinn für das chemische Denken und Fühlen beizubringen". Wie es Leute giebt, die sich keinen Kreis oder kein Achteck vorstellen können, so giebt es viele junge Studenten, welche sich kein Atom, kein Molekül und keine Affinität vorstellen können, trotz der von der Schule mitgebrachten naturwissenschaftlichen Kenntnisse. In bewundernswerther Weise nun wusste Claus für Begriffe seinen Schülern eine Vorstellung beizubringen; eine Weise, die in seiner Vorlesung ganz besonders zum Ausdruck kam. Manchem wird es noch in Erinnerung sein, in welch sinnreicher Weise er im Colleg mit den einfachsten Dingen beginnend im Laufe einer Stunde die Geistesarbeit unserer grössten Naturforscher klar vorzuführen wusste: klar für denjenigen, welcher gespannt zuhörte und aufmerksam folgte. Leider wurde ihm diese Thätigkeit, Colleg zu lesen, in den letzten Jahren durch seine abnehmende Gesundheit schwerer, auch mag vielleicht bei ihm das unangenehme Gefühl mitgewirkt haben, dass mancher nicht genügend Energie aufwandte, ihm folgen zu wollen, und was er dann in dieser Beziehung zu kurz behandelt zu haben glaubte, holte er durch individuelle Behandlung im Laboratorium nach. In den letzten Jahren hat Claus freilich mehr dem Einzelnen als der Allgemeinheit Colleg gelesen, aber das steht fest, dass der Einzelne mehr dabei gewonnen hat. Dabei stand es, wie bemerkt, jedem frei, sich zu jeder Zeit belehren zu lassen. Ein Unterschied in den Schülern gab es im Grossen und Ganzen für Claus nicht, jeder wurde mit der gleichen Gerechtigkeit behandelt.

Diese Zeilen, welche, wie ich hoffe, vor allem bei seinen früheren Schülern eine dankbare Aufnahme finden werden, mögen uns, seinen Schülern, ins Gedächtniss rufen, von welcher Liebenswürdigkeit und Zuvorkommenheit er im Doctorexamen war. Auch hier war ihm das Wissen, das viele Auswendiggelernte nicht maassgebend, sondern vielmehr sollte der Examinand zeigen, dass er gelernt habe, chemisch zu denken, logisch zu combiniren und aus der einen Thatsache die richtige Schlussfolgerung zu ziehen, um die andere vorherzusagen.

Und diese Methode muss als richtig anerkannt werden, ich bin glücklicherweise in der Lage dieses beweisen zu können.

Vor etwa 3 Jahren hatte die Zahl der Schüler, welche unter Claus ihre vollständige chemische Ausbildung genossen hatten, die Summe von 500 erreicht. Bei seinen in Freiburg wohnenden Schülern und Altschülern wurde der Wunsch rege, diese Thatsache durch einen festlichen Akt, etwa durch Uebereichung einer Adresse zu feiern, und ihm, ihrem geliebten Lehrer, einen Beweis ihrer Anerkennung zu bringen. Bei dieser Gelegenheit mussten die Adressen seiner Schüler aufgesucht werden, was zwar nicht vollständig gelang, jedoch vollständig genug, um die unumstössliche Ueberzeugung zu gewinnen, dass die allergrösste Mehrzahl seiner Schüler sich in recht angesehenen Stellungen befindet. Kann man einen bessern Beweis finden für die Vorzüglichkeit seiner Lehrmethode?

Leider sollte es nicht zu der beabsichtigten Ehrung kommen. Verhältnisse, welche hier keine Erwähnung finden sollen, sowie eine bedeutende Verschlimmerung seines Leidens vereitelten den schönen Plan.

Eine kurze Zeit hat Claus sich nach seiner ernstlichen Erkrankung noch seinen Pflichten als Lehrer widmen können, jedoch reichte er alsbald seinen Antrag auf Versetzung in den Ruhestand ein, welchem durch Ministerialbeschluss vom 15. April 1900 entsprochen wurde.

Eine 35-jährige Thätigkeit als Lehrer und Förderer unserer Wissenschaft lag hinter ihm. Wohl verdiente er nach so angestrengter und erfolgreicher Thätigkeit der Ruhe! Er zog auf sein Gut Horheim, um fern von der Welt und ihrem Getriebe

in ruhiger Abgeschlossenheit sich Erholung zu gönnen. Jedoch war ihm diese nicht beschieden. Am 4. Mai 1900 starb er in den Armen seiner Kinder!

Es sei mir noch gestattet, mit einigen Worten auf die publicistische Thätigkeit Claus' zurückzukommen. Ich weiss wohl, dass die chemische Welt hierüber getheilter Ansicht ist.

Claus war, wie bereits bemerkt, jedem Autoritätsglauben abhold und mit Vorliebe theoretisirte er gegen neue und vielleicht nicht immer genügend begründete Hypothesen. Ganz gewiss berührt es unangenehm, wenn eine vermeintlich wohlbegründete neue Theorie angegriffen wird, aber man möge sich den Satz „Gährung giebt Klärung" zum Troste gereichen lassen; gerade durch den Widerspruchsgeist Claus' haben manche Verhältnisse in der Chemie eine Klärung erfahren.

Und auch das will ich nicht verhehlen, dass in den Publicationen Claus' mancher Fehler sich eingeschlichen hat, aber wer ist frei von Fehlern? Wie leicht kann ein Irrthum entstehen und zumal, wenn man eine felsenfeste Ueberzeugung von der Richtigkeit der Beobachtungen seiner Schüler hat! Nur in äusserst seltenen Fällen hielt Claus es für geboten, die Beobachtungen seiner Schüler zu controlliren; ob dieses nützlich war, wollen wir dahingestellt sein lassen, jedenfalls zeugt es von dem Vertrauen, das er seinen Mitarbeitern entgegenbrachte. — Wir wollen pietätvoll des Verstorbenen gedenken, dankbar für seine Leistungen auf wissenschaftlichem und menschlichem Gebiet!

Schweizerhalle bei Basel, Juni 1900.

G. N. Vis.

Nachschrift.

Es drängt mich, im Anschluss an obige, dem Andenken Ad. Claus' gewidmete Schrift, es auszusprechen, dass auch ich denselben von der besten Seite kennen und schätzen gelernt habe. Die Fachgenossen, welche ihn nach seinen Abhandlungen, die zuweilen Streitschriften waren, beurtheilt haben, liefen Gefahr, von ihm eine falsche Meinung zu bekommen. Die Liebe zu seiner Wissenschaft und die Sorge um deren Wohl, tiefes Gerechtigkeitsgefühl und unwiderstehlicher Drang, das, was er für wahr hielt, rückhaltlos auszusprechen, waren die Triebfedern seines manchmal ungestümen Wirkens.

Ausser den von Herrn Vis kurz angedeuteten Publicationen Ad. Claus' seien die im Jahre 1866 erschienenen „Theoretischen Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie" genannt. In diesem wenig bekannten, für die organische Chemie historisch wichtigen Werke entwickelt Claus in geistvollen Darlegungen ein umfangreiches Programm der Strukturchemie, das heute noch seine historische Bedeutung besitzt, und zeigt darin seine glänzende Gabe, theoretische Fragen zu behandeln.

E. v. Meyer.

Ueber das Vorkommen von Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl;

von

Heinrich Walbaum.

Als ich im Jahre 1894 den Anthranilsäuremethylester[1]) als Bestandtheil des Orangenblüthenöles auffand, war das Vorkommen von Estern aromatischer Amidosäuren in der Natur noch unbekannt. Obwohl es wahrscheinlich ist, dass sich der Anthranilsäuremethylester noch in anderen ätherischen Oelen des Pflanzenreiches vorfindet, so ist derselbe doch bis jetzt noch in keinem anderen Oele mit voller Schärfe nachgewiesen.[2]) Neuerdings hat E. Parry aus Pomeranzenöl durch Ausschütteln mit Salzsäure in kleiner Menge einen Körper isolirt, den er für Anthranilsäuremethylester hält; auch will er diese Verbindung im Petitgrain- und Citronenöl[3]) aufgefunden haben. Diese Angaben sind indessen noch nicht durch Mittheilung einer beweiskräftigen Untersuchung gestützt.

Es ist ebenso gut möglich, dass die schwache Fluorescenz dieser Oele auf das Vorhandensein einer anderen Base, z. B. des Methylanthranilsäuremethylesters zurückzuführen ist.

Auch aus dem Oele der Citronenblüthe hat Parry[4]) eine blau fluorescirende Base mittelst Salzsäure extrahirt. Diese gab bei der Verseifung eine bei 138° schmelzende Säure. Obwohl der angegebene Schmelzpunkt der Säure nicht mit dem der Anthranilsäure, Schmelzp. 145°, genau übereinstimmt und weitere Belege nicht angeführt werden, so glaube ich doch, dass hier in der That Anthranilsäuremethylester vorliegt.

---

[1]) Der Befund wurde von mir im Februar 1895 notariell niedergelegt und im April 1899 zuerst veröffentlicht. Bericht von Schimmel & Co. 1. April 1899, S. 35. Dies. Journ. [2] 59, 350, April 1899. Später erschien über denselben Gegenstand eine Arbeit von E. u. H. Erdmann, Ber. 15. Mai 1899; E. u. H. Erdmann, Patentanmeldung E. 5958, angemeldet am 28. Mai 1898, öffentlich ausgelegt am 5. Juli 1900.

[2]) A. Hesse, Ber. 32 (1899), 2612 u. 33 (1900), 1589.

[3]) E. Parry, Chemist and Druggist, 56 (1900), 462.

[4]) E. Parry, Chemist and Druggist, 56 (1900), 993.

Ein Oel, welches ebenfalls einen blau fluorescirenden Körper enthält, ist das Mandarinenöl, das Oel der Früchte von *Citrus madurensis Loureiro*, und ich konnte mich schon vor einigen Jahren überzeugen, dass in diesem Oele die Fluorescenz durch den Ester einer aromatischen Amidosäure hervorgerufen wird, der von dem Anthranilsäuremethylester verschieden ist. Um diesen Ester zu gewinnen, wurde in der gleichen Weise wie beim Neroliöle verfahren.

5 Kilo Mandarinenöl wurden sechsmal mit 25 procentiger Schwefelsäure ausgeschüttelt und die sauren Flüssigkeiten nach dem Filtriren mit Soda übersättigt. Die ausgeschiedene Base wurde mit Aether aufgenommen und durch Destillation mit Wasserdampf und Fraktioniren im Vacuum gereinigt.

Sie destillirte zwischen 128° und 137° bei 13 Mm. folgendermaassen:

I. Fraction.	128° - 130° . . .	2 Grm.
II. Fraction.	130°—131° . . .	30 Grm.
III. Fraction.	131°—137° . . .	4 Grm.

Der Siedepunkt liegt also bei 130° bis 131°. Das spec. Gew. betrug 1,120 bei 15°. Im Kältegemisch erstarrte die Verbindung und schmolz beim Erwärmen von 18,5° bis 19,5°. Ihr Geruch ist dem des Anthranilsäuremethylesters ähnlich.

Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet die Verbindung Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

Aus der salzsauren Lösung wurde mit Platinchlorid ein schönes Doppelsalz erhalten, das wie der Anthranilsäureester bei der Methoxylprobe einen starken Niederschlag gab.

Bei der quantitativen Methoxylbestimmung gaben 0,4902 Grm. des Platindoppelsalzes 0,2690 Grm. AgJ = 7,24 % Methoxyl.

Die Platinbestimmung lieferte Werthe, die für den Methylester einer Methylamidobenzoësäure stimmen.

0,4308 Grm. enthielten 0,1142 Grm. Pt = 26,51 %.
0,3268 Grm. enthielten 0,0858 Grm. Pt = 26,26 %.

Berechnet für $(C_9H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$: Molekulargewicht 737,3,
Pt = 26,35 %.

Säure aus der Base des Mandarinenöls.

Da ein Versuch gezeigt hatte, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali in der That eine Amidosäure entstand, die von der Anthranilsäure verschieden war, so wurde der grössere Theil der Hauptfraction mit alkoholischem Kali verseift. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Zusatz von etwas Essigsäure ausgefällte Amidosäure ist schwer löslich in heissem Wasser und bildet wie die Anthranilsäure Salze und Doppelsalze.

In heissem Alkohol gelöst, scheidet sie sich beim Erkalten in weissen prismatischen Krystallen aus, die in Lösung blau fluoresciren.

Der Schmelzpunkt wurde bei 179° gefunden, aber schon einige Grade darunter beginnt der Körper zu erweichen; zwischen 178° und 179° tritt Zersetzung ein.

Die Säure und das Silbersalz derselben gaben bei der Analyse folgende Zahlen.

Analyse der Säure.

0,1793 Grm. gaben 0,4171 Grm. CO_2 = 63,44 % C und 0,0958 Grm. H_2O = 5,94 % H.

0,3012 Grm. entwickelten 23,5 Ccm. N Temp. 16°. Barometerstand 741 Mm. = 9,27 % N.

Berechnet für Methylamidobenzoësäure $C_8H_9NO_2$; Molekulargewicht 150,7.

C = 63,54 %
H = 5,97 „
N = 9,27 „.

Analyse des Silbersalzes.

0,1866 Grm. enthielten 0,0782 Grm. Ag = 41,90 %.

Berechnet für $C_8H_8NO_2Ag$: Ag = 41,86 %.

Methylanilin.

Aus den Ergebnissen der Analysen geht hervor, dass die Säure eine Methylamidobenzoësäure ist. Um nun zu erfahren, in welcher Stellung sich die Methylgruppe befindet, wurde durch Abspaltung von CO_2 aus dem Molekül das der Säure zugehörige Anilin dargestellt.

Dies geschah durch mehrstündiges Erhitzen von 10 Grm. der Säure mit 10 Grm. conc. HCl in 25 Ccm. Wasser auf 160°—170° in geschlossenen Röhren.

Beim Oeffnen der Röhren entwich die abgespaltene Kohlensäure, und auf Zusatz von Kalilauge schied sich aus der schwach braun gefärbten Reactionsmasse eine ölige Base ab, die mit Wasserdampf abdestillirt wurde.

Die Zerlegung war quantitativ verlaufen und die nähere Untersuchung ergab, dass die erhaltene Base identisch war mit Monomethylanilin.

Ihr Siedepunkt lag bei 192° unter 751 Mm.; das spec. Gew. war bei 15° geringer als das des Wassers. Mit Chlorkalk wurden keine Farbenreactionen erhalten. Weit unter 0° abgekühlt, blieb sie flüssig.

Schon aus diesen Eigenschaften geht hervor, dass sie mit keinem der drei isomeren Toluidine identisch sein konnte.

In salzsaurer Lösung bildet die Base mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz.

Die Platinbestimmung gab folgenden Gehalt:
0,2800 Grm. enthielten 0,0874 Grm. Pt = 31,21 %.
Berechnet für M 622,16: Pt = 31,23 %.

Monomethylanilin setzt sich bekanntlich[1]) mit Acetylchlorid glatt um zu einem Methylacetanilid vom Schmelzpunkt 101°, welches beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein bei 175° schmelzendes Dinitromethylanilin liefert.[2])

Zum Vergleich wurden daher diese beiden Derivate mit der aus der Säure erhaltenen Base dargestellt.

Die Umsetzung erfolgte in der von A. W. Hofmann angegebenen Weise und gab unter Erwärmung eine Acetylverbindung, die bei 100°—101° schmolz.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren der Substanz aus Wasser und schliesslich aus Petroläther blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Auch aus der Analyse ergiebt sich, dass die Substanz identisch ist mit dem Methylacetanilid.

0,1246 Grm. gaben 0,3300 Grm. CO_2 = 72,40 % C und 0,0820 Grm. H_2O = 7,31 % H.

Berechnet für $C_9H_{11}NO$; M = 148,7:
C = 72,45 %
H = 7,39 „.

[1]) A. W. Hofmann, Ber. 7, 526 u. 10, 599.
[2]) Norton u. Allen, Ber. 18, 1995.

Beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Salpetersäure entstand das bei 175° schmelzende Dinitromethylanilin.

Aus der Bildung des Monomethylanilins ist der Schluss zu ziehen, dass die zugehörige Säure eine Methylamidobenzoësäure ist, die ihre Methylgruppe in der Amidogruppe enthält.

Methylanthranilsäure.

Von den zwei bekannten Methylamidobenzoësäuren besitzt die aus dem Mandarinenöl gewonnene Säure den gleichen Schmelzpunkt wie die Methylanthranilsäure, und die weitere Untersuchung ergab eine solche Uebereinstimmung ihrer sonstigen Eigenschaften, dass beide Säuren als identisch angesehen werden müssen.

G. Fortmann[1]), welcher die aus Anthranilsäure mit Jodmethyl darstellbare Methylanthranilsäure am genauesten untersucht hat, giebt für diese Säure den Schmelzp. 179° an. Er stellte ausser anderen Derivaten eine Nitrosomethylanthranilsäure vom Schmelzp. 128°, eine Acetylmethylanthranilsäure vom Schmelzp. 186° und eine Benzoylmethylanthranilsäure vom Schmelzp. 161° dar.

Nach seinen Angaben verfahrend, erhielt ich mit den seinigen ganz übereinstimmende Resultate.

Nitrosomethylanthranilsäure.

In salzsaurer Lösung wurde 1 Grm. der Säure unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Es entstand ein Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol bei 127° schmolz. Stände die Methylgruppe der Säure nicht in der Amidogruppe, sondern im Kern, so hätte eine Oxytoluylsäure entstehen müssen. Die erhaltene Säure erwies sich aber bei der Untersuchung als stickstoffhaltig und gab die von Fortmann angegebene grüne Lösung in Salzsäure und Salpetersäure.

Acetylmethylanthranilsäure.

1 Grm. der Methylanthranilsäure aus Mandarinenöl wurde mit 1 Grm. Acetanhydrid gelinde erwärmt und nach erfolgter

[1]) G. Fortmann, Dies. Journ. [2] 55, 123.

Auflösung mit Soda übersättigt. Durch nachfolgendes Ausschütteln mit Aether liessen sich geringe Mengen harziger Nebenprodukte entfernen.

Die sodann mit Schwefelsäure angesäuerte Salzlösung gab beim Ausschütteln mit Chloroform die Acetylmethylanthranilsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte sie den von Fortmann angegebenen Schmelzp. 186°.

Benzoylmethylanthranilsäure.

Diese Säure wurde ebenfalls nach der von Fortmann mitgetheilten Vorschrift dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und verdünntem Alkohol gereinigt, schmolz sie bei 161°—162°.

Es ergiebt sich somit, dass die Säure aus dem Mandarinenöl Methylanthranilsäure und dass die in diesem Oele vorkommende Base deren Methylester

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CH_3{}^1\\COO.CH_3{}^2\end{cases}$$

ist.

Dieser Ester kann auch synthetisch dargestellt werden durch Kochen einer methylalkoholischen Lösung der Methylanthranilsäure mit Schwefelsäure und nachfolgende Zerlegung des Estersalzes mit Sodalösung.

Leipzig, Juli 1900.

Laboratorium von Schimmel & Co.

Ueber das Verhältniss zwischen Reactionsvermögen und Concentration der Schwefelsäure;

von

Wilhelm Vaubel.

Es ist in neuerer Zeit üblich geworden, ganz allgemein die Reactionsfähigkeit von Elektrolyten auf das Vorhandensein der Jonen zu beziehen. Sicherlich gewinnt durch eine derartige Betrachtungsweise eine grosse Anzahl von Reactionen an Anschaulichkeit und Verständniss, und es würde wenig verständig erscheinen, wollte man einiger Auswüchse halber diese Art der Betrachtung chemischer Reaktionen durchaus verdammen. Immerhin muss jedoch hervorgehoben werden, dass ein Zuviel auch hier wie überall nur schädlich wirken kann. Der Zweck dieser Zeilen ist deshalb, darauf hinzuweisen, dass sicherlich neben der elektrolytischen Dissociation der reagirenden Körper auch noch andere Umstände in Betracht kommen, dass die Individualität sich nicht immer in das Schema hineinpressen lässt, sondern gar häufig die Schranken überspringt, die der ordnende Sinn für die Gesammtheit der Individuen gezogen hat.

Ein gutes Beispiel für die Behauptung, dass nicht gerade alle Reactionen als Jonenreactionen aufzufassen sind, bietet nun die Schwefelsäure. Es ist schon längere Zeit bekannt, dass die Schwefelsäure eine Reihe von Hydraten bildet, von denen einige isolirt werden können, z. B. H_2SO_4, H_2O; H_2SO_4, $2H_2O$[1]); H_2SO_4, $4H_2O$.[1]) Eine grössere Zahl von Hydraten der Schwefelsäure haben Mendelejeff und auch Pickering von den Sprungpunkten abgeleitet, die man erhält, wenn man das Verhältniss der Dichte der wässerigen Lösungen zum Procentgehalt in Rücksicht zieht. Es liegt mir ferne, über den Werth oder Unwerth dieser Methode, die verschiedentlich abfällig kritisirt wurde, hier ein Urtheil abgeben

[1]) Vgl. die Arbeiten von C. H. Jones, Amer. Chem. J. 16, 1—19, 1894; E. Biron, Journ. russ. chem. Ges. 31, 515, 1899.

zu wollen. Immerhin muss zugegeben werden, dass wenigstens einige der „vorhergesagten" Hydrate isolirt werden konnten.

Einige von mir angestellte Versuche haben ergeben, dass bestimmte Reactionen organischer Farbstoffe mit Schwefelsäure höherer Concentration vorerst nur durch Annahme von eigenartigen Combinationen, die durch den grösseren oder geringeren Wassergehalt bedingt sind, erklärt werden können. Ich gebe zunächst folgende Beispiele, die natürlich noch sehr vermehrt werden können.

1) Rosindulin. Wie in den D. R. P. 45370 und 50822 sowie in der sonst noch vorhandenen Litteratur über die Rosindulinfarbstoffe angeführt ist, geben dieselben eine charakteristische grüne Färbung mit concentrirter Schwefelsäure. Bereits vor mehreren Jahren wurde mir Gelegenheit, diese Reaction näher zu untersuchen, und ich fand, dass z. B. Phenylrosindulin erst dann Grünfärbung giebt, wenn der Gehalt der Schwefelsäure nicht mehr als 95,2% H_2SO_4 beträgt. Ist derselbe höher, so tritt Braunfärbung auf, die auf Zusatz von Wasser in Grün umschlägt, sobald obige Verdünnung erreicht ist. Der Uebergangspunkt ist sehr scharf zu erkennen. Eine Schwefelsäure von 95,2% H_2SO_4 entspricht ungefähr dem Verhältniss

$$18H_2SO_4 : 5H_2O.$$

Die Leitfähigkeit beginnt hier in etwas rascherem Tempo abzunehmen als vorher.

2) Safranin. Bekanntlich haben die Safraninfarbstoffe die Eigenschaft, je nach der Menge der vorhandenen Säure die Farbe der Lösung zu verändern. Hierüber berichtete bereits R. Nietzki[1]) in Betreff des Phenosafranins: „Starke Schwefelsäure färbt es grün, etwas verdünntere Schwefelsäure oder concentrirte Schwefelsäure dagegen blau. Bei weiterer Verdünnung erhält man die rothe bezw. rothviolette Farbe der Safraninlösungen. Offenbar beruht dieser Farbenwechsel auf der Existenz von ebenso viel verschiedenen Salzen, welche mit Ausnahme der einsäurigen rothen unbeständig sind. Das eine Säure-Molekül wird dagegen sehr energisch festgehalten,

[1]) R. Nietzki, Ber. 16, 468, 1883.

und die einsäuerigen Salze werden selbst durch kaustische Alkalien nicht zersetzt."

Ich habe mich nun bemüht, die sehr schwierige Frage zu entscheiden, bei welcher Concentration ein Farbenumschlag eintritt. Zum besseren Vergleich habe ich auch noch die Versuch auf Salzsäure ausgedehnt und gebe weiterhin in der folgenden Tabelle noch die elektrischen Leitfähigkeiten der verschieden concentrirten Säuren, wie sie sich aus den Untersuchungen von Kohlrausch dnrch Interpolation berechnen. Der Säuregehalt ist in Procenten angegeben und ist in der letzten Spalte noch das Verhältniss der Grammäquivalente Schwefelsäure zu denen der Salzsäure angegeben. Bei der Schwierigkeit der Materie sind, da die Beobachtung der feineren Farbenunterschiede nicht absolut genau zu erreichen ist, die Resultate selbstverständlich nur angenäherte.

Farbe	H_2SO_4		HCl		Verhältnisszahlen der Grammäquivalente
	%	Leitfähigkeit	%	Leitfähigkeit	
Reinblau	53,51	4550^{10-8}	—	—	$^1/_2H_2SO_4 : 1\,HCl$
Blauviolett	41,82	6100^{10-8}	25,41	6650^{10-8}	0,854 : 0,699
Blaurothviolett	37,76	6500^{10-8}	21,89	6950^{10-8}	0,700 : 0,600
Rothviolett	24.75	6710^{10-8}	16,5	6680^{10-8}	0,505 : 0,452
Neutrallackmusfarben	18,46	5900^{10-8}	14,52	6444^{10-8}	0,377 : 0,398

Die Tabelle zeigt, dass mit Abnahme der Concentration auch die Anzahl der zum Farbenwechsel nöthigen Grammäquivalente an Schwefelsäure sich derjenigen der Salzsäure nähern, bis sie zum Schlusse nahezu übereinstimmen. Jedenfalls beweisen aber die Resultate, dass die elektrische Leitfähigkeit der Säurelösung bei der Verwandlung der mehrfachen sauren Salze des Phenosafranins von geringer Bedeutung zu sein scheint, was angesichts der Thatsache, dass die Leitfähigkeit neben der Koncentration auch von der Reibung der Jonen an ihren Nachbarn und am Lösungsmittel, dem elektrolytischen Reibungswiderstand, abhängig ist, nicht wunderbar erscheint, denn dieser letztere scheint mir wiederum neben der einen oder anderen Ursache von dem möglichen Vorhandensein dieses oder jenes Hydrates bedingt zu sein. Lösungen mit gleicher

Leitfähigkeit zeigen demgemäss nicht die gleiche Wirkung selbst bei derselben Säure.

Hieran schliesst sich noch als weiterer Beweis, wie sehr die Reactionsfähigkeit der Schwefelsäure von dem eventuellen Vorhandensein des einen oder anderen Hydrats abhängig ist, das Verhalten der Schwefelsäure gegen Thiosulfat.

3) Natriumthiosulfat. Wie ich bereits in einer Arbeit „Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren, insbesondere gegen Schwefelsäure und Salzsäure“[1]) zeigte, giebt verdünnte Schwefelsäure nur Bildung von Schwefeldioxyd und Ausscheidung von Schwefel. Bei Anwendung einer Säure von 84,1 % Schwefelsäure zeigen sich jedoch deutlich erkennbare Mengen von Schwefelwasserstoff, die mit der Concentration der Schwefelsäure immer mehr zunehmen und bei ganz concentrirter Säure sehr stark auftreten. Eine Säure von 84,1 % H_2SO_4 entspricht annähernd dem Hydrat H_2SO_4, H_2O, wobei noch der Wassergehalt des Thiosulfats zu berücksichtigen ist.

Also auch hier ist wiederum der Einfluss der Hydratbildung unverkennbar, und darf diese Beobachtung, die zu einem bereits bekannten Hydrat führt, als sicherer Beweis für meine Annahme angesehen werden, dass nicht nur die Jonenconcentration, sondern auch die Hydratbildung von grossem Einfluss auf die Reactionsfähigkeit ist. Es giebt auch einige weitere Fälle, und gerade bei dem Verhalten des Natriumthiosulfats, die unzweifelhaft darthun, dass neben der Jonenconcentration auch die Individualität der betreffenden Säuren von ausserordentlicher Bedeutung ist. Vielleicht kann ich auf die Besprechung dieser Verhältnisse in einiger Zeit zurückkommen.

Darmstadt, Technische Hochschule.

---

[1]) W. Vaubel, Ber. 22, 1685, 1889.

Ueber die Analogie von O, N und C in analoger Bindung;

von

Emil Erlenmeyer jun.

Bei der Bearbeitung der Condensation von Aldehyden mit der Hippursäure fiel mir die ausnehmend grosse Leichtigkeit auf, mit der die Hippursäure in Condensation tritt, und es erschien mir möglich, dieselbe auf das Vorhandensein der Gruppe $NH\text{-}COC_6H_5$ zurückzuführen. Hierdurch wurde ich zu der Frage geführt, in welcher Weise die in chemischen Molekülen vorhandenen Atome und Radicale sich gegenseitig beeinflussen. An der Hand des vorhandenen Thatsachenmaterials suchte ich diese Frage so weit wie möglich zu beantworten. Die wichtigsten Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchung habe ich 1891 in meiner Habilitationsschrift der philosophischen Facultät in Bonn vorgelegt. Ich hatte die Absicht, dieselben in erweiterter Form später einem grösseren Leserkreis zugänglich zu machen, wurde aber bisher daran durch äussere Gründe verhindert.

Da nun in der Zwischenzeit von verschiedener Seite ähnliche Betrachtungen mitgetheilt und eine Reihe von Thatsachen aufgefunden worden sind, welche die Richtigkeit der damaligen Betrachtungen bestätigen, so habe ich mich entschlossen, dieselben so, wie sie in meiner Habilitationsschrift niedergelegt sind, bekannt zu geben.

Es mag erwähnt sein, dass mir damals die Ansichten über die organische Chemie von van't Hoff, in denen sich ein so reichliches Material in Bezug auf diese Fragen vorfindet, nicht bekannt waren.

In der ersten Zeit, da ich mich mit diesen Untersuchungen beschäftigte, erschienen die hoch interessanten Arbeiten von Ostwald[1]), welche meine vorher durch Vergleich gewonnenen Resultate bestätigten und es gestatteten, meine Betrachtungen nach verschiedenen Richtungen weiter auszudehnen.

---

[1]) Z. phys. Chem. 3, 170, 241 u. 370.

Von absolut gültigen Gesetzen kann hier vorläufig nicht die Rede sein, ebensowenig von einer neuen Theorie, vielmehr handelt es sich bis jetzt nur um Aufstellung von Regeln, die unter bestimmten Verhältnissen merkwürdige Ausnahmen zeigen; wenn aber, von solchen Betrachtungen ausgehend, in Zukunft viel experimentirt wird, so wird man vielleicht später zu den diesen Erscheinungen zu Grunde liegenden Gesetzen kommen, und dann erst dürfte der Zeitpunkt gekommen sein, die Aufstellung einer neuen Theorie zu versuchen, welche die gefundenen Gesetze zu erklären im Stande ist.

Ueber den Einfluss der benachbarten Radicale auf die Funktion von OH-, NH_2-, NH- sowie CH_3-, CH_2- und CH-Gruppen.

Kekulé hat bereits in seinem an fruchtbaren Gedanken so reichen Lehrbuch[1]) auf den Einfluss, den die benachbarten Radicale auf das Reactionsvermögen von bestimmten Gruppen ausüben, aufmerksam gemacht und diesen Einfluss erläutert durch den Vergleich von Phenol und Trinitrophenol einerseits und Anilin und Trichloranilin andrerseits.

Das Phenol hat nur schwach saueren Charakter, während das Trinitrophenol ausgesprochenen Säurecharakter zeigt, d. h. also die Säurefunktion der OH-Gruppe im Phenol wird durch den Eintritt der drei Nitrogruppen stark modificirt, und ebenso wird bei dem Anilin, einer immerhin ausgesprochenen Base, durch den Einfluss der drei Chloratome die basische Funktion der Amidogruppe unterdrückt, so dass das Trichloranilin keine basischen Eigenschaften mehr zeigt.

In dem Folgenden möchte ich nun den von Kekulé ausgesprochenen Gedanken weiter ausführen und zeigen, wie dieselben Radicale in der gleichen Weise modificirend auf die Funktion von OH-, NH_2-, NH-, CH_3-, CH_2- und CH-Gruppen einwirken. Das Wasser HOH lässt seinen Wasserstoff durch Metall vertreten, die so entstehenden Metallverbindungen werden jedoch bereits von den allerschwächsten Säuren zersetzt, indem sich das Salz der betreffenden Säuren bildet und Wasser regenerirt wird z. B.

$$CO_3H_2 + KOH = CO_3HK + HOH.$$

[1]) Bd. I, 127.

Da nun der Begriff Säure nur ein relativer ist und es sich daher nicht mit Bestimmtheit sagen lässt, ob ein Körper, in welchem Wasserstoff durch Metall vertretbar ist, zu den Säuren zu rechnen ist oder nicht, so hat man auch das Wasser als schwache Säure aufgefasst.

Führt man nun an Stelle von einem Wasserstoffatom im Wasser gesättigte Kohlenwasserstoffradicale, d. h. Alkyle ein, so entstehen die Alkohole der Form:

$$C_nH_{2n+1}OH.$$

Dieselben zeigen fast keine Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, wohl aber mit dem Wasser. Sie bilden wie diese Metallverbindungen, die sogenannten Metallalkoholate der Form $C_nH_{2n+1}Me$, denen gegenüber jedoch das Wasser als stärkere Säure erscheint, indem es aus denselben das Metall für sich in Anspruch nimmt und den Alkohol regenerirt. Die Einführung der Kohlenwasserstoffreste schwächt also die Säurenatur des Wassers. Ersetzt man nun in den Verbindungen $R—CH_2—OH$ die an C gebundenen zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom, so erhält man Körper der Formel R—CO OH mit ausgesprochenem Säurecharakter — die organischen Carbonsäuren.

Während also die Alkyle $R—CH_2—$ die Funktion der OH-Gruppe als Säuregruppe im Vergleich zum Wasser schwächen, erhöhen andrerseits die Radicale R—CO— die Funktion der OH-Gruppe als Säuregruppe sehr stark.

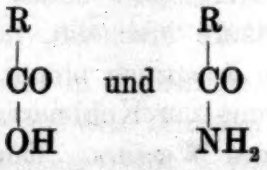
Da Säuren und Basen in ihrer Wirkungsweise gerade entgegengesetzt sind, lässt sich erwarten, dass auch bestimmte Radicale bei beiden Körperklassen entgegengesetzten Einfluss ausüben, d. h. die Kohlenwasserstoffreste, die, in das Wasser eingeführt, dessen Säurenatur herabsetzen, werden, in das Ammoniak eingeführt, die basische Natur desselben erhöhen. In der That sind die Alkylamine alle stärkere Basen als das Ammoniak.

Das Ammoniak bildet aber andrerseits auch Verbindungen wie $NaNH_2$ und KNH_2, die analog dem NaOH und KOH sind, die jedoch bereits durch Wasser zersetzt werden. Das Ammoniak, als Säure aufgefasst, ist also schwächer als das Wasser. Und ebenso wie durch Einführung von Alkylen in das Wasser schwächer sauere Verbindungen entstehen als das Wasser selbst,

ebenso ist es auch bei dem Ammoniak. Wie andrerseits die Säureradicale R—CO— die Säurenatur des Wassers erhöhen, so erhöhen sie auch die Säurenatur des Ammoniaks. Die Säureamide haben die Fähigkeit, mit Mineralsäuren beständige Salze zu bilden, fast vollständig verloren, während sie in weit höherem Maasse als das Ammoniak die Fähigkeit haben, Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen.

Die basische Natur des Ammoniaks wird noch mehr herabgedrückt und die Säurenatur gehoben, wenn das Radical einer zweibasischen Säure in das Ammoniak eintritt, z. B. Phtalimid, Phtalinidkalium.

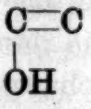
Es ist einleuchtend, dass auf die Natur der Körper:



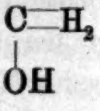
die Gruppe CO den Haupteinfluss ausübt, und dass die Radicale R erst in zweiter Linie zur Wirkung kommen.

Es ist nun interessant, zu sehen, dass doppelt gebundener Kohlenstoff und dreifach gebundener Stickstoff in analoger Weise auf die Funktion der Gruppen OH, NH_2 und NH einwirken, wie der doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff.

Das heisst also: die Gruppirung

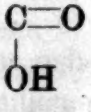


muss stärkere Säurenatur zeigen als

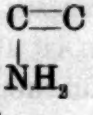


,

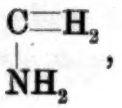
aber schwächere als



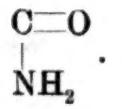
und entsprechend:



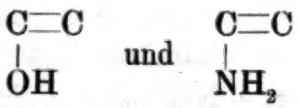
schwächer basische Natur als



aber stärker als

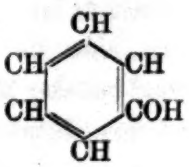


Die Gruppirungen

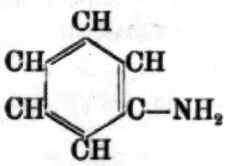


sind bisher nur in geschlossenen Ringen bekannt geworden, in offener Kette findet wohl meist Umlagerung statt.

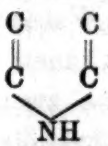
Das Phenol



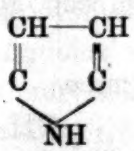
ist dieser Auffassung entsprechend eine erheblich stärkere Säure als der Alkohol, daher der Name Carbolsäure, das Anilin



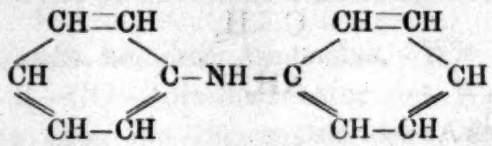
eine viel schwächere Base als z. B. Methylamin. Wie die Säureimide stärker sauren und schwächer basischen Charakter zeigten wie die Säureamide, so müssen auch Körper, die die Gruppirung



enthalten, noch schwächere Basen und stärkere Säuren sein als die Körper mit der Gruppe NH_2—C=C. In der That bildet das Pyrrol



mit Mineralsäuren keine Salze mehr, lässt aber mit grosser Leichtigkeit den Wasserstoff am Stickstoff durch Metall vertreten. Das Diphenylamin



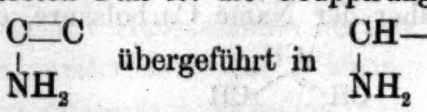
bildet mit Salzsäure ein Salz, das bereits durch Wasser zersetzt wird.

Ebenso haben auch die Imide, die auf der einen Seite die Gruppe C=O, auf der anderen Seite die Gruppe C=C enthalten, keinen basischen Charakter mehr, z. B.

$$C_6H_5—NH—CO—C_6H_5.$$

Dass diese Functionsänderung wirklich auf die analoge Wirkung von C=O und C=C zurückzuführen ist, geht daraus hervor dass, wie Bamberger[1]) gefunden hat, die Reduktion der Naphtylamine in dem Benzolkern, der die NH_2-Gruppe enthält, zu starken Basen führt, während bei der Reduktion in dem anderen Benzolkern der Charakter des Naphtylamins nur wenig verändert wird.

In dem ersten Fall ist die Gruppirung



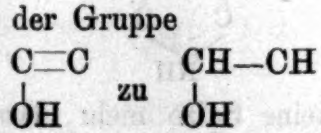
während im zweiten Fall die Gruppirung

bestehen bleibt.

Ebenso ergiebt die Reduktion des Pyrrols bei Aufnahme von zwei und vier Atomen Wasserstoff Basen, von denen die durch Aufnahme von vier Atomen entstandene viel stärker ist als die durch Aufnahme von zwei Atomen entstandene, entsprechend der Thatsache, dass im letzteren Falle die C=C-Bindung noch einmal vorhanden ist.

Die verschiedene Stärke von Pyridin und Piperidin, von Chinolin und Hydrochinolin sind gleichfalls Belege für diese Auffassung.

Die Reduktion der Gruppe



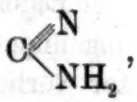
---

[1]) Bamberger u. Schüler, Ber. 20, 2915; 21, 1786 u. 1892 u. 951; 22, 625.

bei dem β-Naphtol hat ergeben, dass aus dem säureähnlichen β-Naphtol eine Verbindung entsteht, die vollkommen den fetten Alkoholen[1]) gleicht.

Stärker wirksam als die Gruppe C=C ist die Gruppe C≡N. So ist die Cyansäure

eine starke Säure und ihr Amid



das Cyanamid, keine Base, sondern ein säureähnlicher Körper.

Alle diese Beispiele zusammengefasst, muss man sagen: Die Gruppen C=O, C=C und C≡N mit OH-, NH_2- und NH verbunden, erhöhen den sauren Charakter von OH, NH_2 und NH-Gruppen oder schwächen den basischen Charakter von NH_2- und NH-Gruppen.

Die Anhäufung von Wasserstoff entweder als Wasserstoff oder in Form von wasserstoffreichen Radicalen, wie Alkylen, ei es durch Addition an mehrfache Bindung oder durch Substitution bringt schwache Säuren und starke Basen hervor; oder je mehr Wasserstoff ein Radical enthält, um so positiver und je mehr mehrfach gebundenen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff es enthält, um so negativer ist es.

Oder endlich die negative Natur der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff wird durch Wasserstoff verdeckt und kommt durch die Wegnahme von Wasserstoff wieder zum Vorschein.

Gute Beispiele für diese Anschauung sind auch die folgenden:

Stickstoff, mit drei Atomen Wasserstoff oder drei Alkylgruppen verbunden, liefert starke Basen, während Stickstoff mit möglichst wenig Wasserstoff verbunden als N_3H eine ausgesprochene Säure, die Stickstoffwasserstoffsäure, erzeugt. Analog stellt Schwefel mit möglichst wenig Wasserstoff verbunden als SH_2 eine wenn auch nur schwache Säure dar, während andererseits Schwefel mit möglichst viel Wasserstoff in Form von Alkylen verbunden die starken Sulfinbasen erzeugt. Stick-

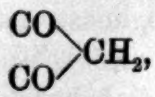
[1]) Bamberger u. Lodter, Ber. 23, 197.

stoff und Schwefel, beides negative Elemente, werden in ihrer Funktion in chemischen Verbindungen stärker modificirt als Sauerstoff; Stickstoff und Schwefel können sowohl die Grundlage einer Säure als einer Base liefern, während Sauerstoff und, wie wir sehen werden, auch Kohlenstoff nur die Grundlage von sauren Verbindungen liefern können.

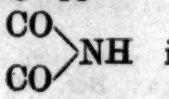
Das Methan ändert seine Eigenschaften nur wenig durch Einführung von Alkylen. Es entstehen die homologen Kohlenwasserstoffe, die sich in ihren Eigenschaften mit Zunahme der CH_2-Gruppen nur sehr wenig ändern, jedenfalls aber niemals ihren indifferenten Charakter verlieren. Anders dagegen bei dem Eintritt von Säureradicalen. So entsteht durch Einführung des Formylrestes —CHO in das Methan der Aethylaldehyd, durch Einführung des Acetylrestes CH_3—CO— das Aceton, durch Einführung des Kohlensäurerestes —COOH die Essigsäure. Die Säureradicale, welche durch den Eintritt in das Molekül des Ammoniaks dieses zu einem in näherer Beziehung zu den Säuren als den Basen stehenden Körpers verändern, dieselben Radicale bringen, in das Methan eingeführt, in Bezug auf die Funktion der Methylgruppe ebenfalls eine Aenderung hervor. Die Methylgruppe des Methans sowie die Methylgruppen und die Methylengruppen der fetten Kohlenwasserstoffe verhalten sich bei der Condensation indifferent, während die Methylgruppe des Aldehyds, des Acetons und der Essigsäure, die Methylengruppen der homologen Aldehyde, Ketone und Säuren der Fettreihe, die benachbart zu CO stehen, sich als der Condensation fähig erweisen.

Wie nun die Säureimide in ihrem Verhalten noch mehr zu den Säuren hinneigen als die Säureamide, ebenso lässt sich erwarten, dass die CH_2-Verbindungen mit zwei Säureradicalen in Bezug auf die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe grösseres Reaktionsvermögen zeigen werden.

Der Acetessigester, der Malonsäureester, beide enthalten die Gruppe

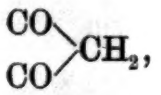


die analog der Säureimidgruppe



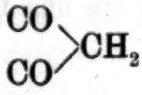
ist.

In den genannten Estern hat die Fähigkeit, in Condensation zu treten, entschieden zugenommen. Und während die Wasserstoffatome in der $—CH_2—CO—$ Gruppe des Essigesters nicht gegen Metalle ausgetauscht werden können, gelingt dies ganz leicht bei den Körpern mit der Gruppe



so dass also auch die CH_2-Gruppe eine analoge Funktion anzunehmen fähig ist, nur graduell schwächer als die OH-, NH_2- und NH-Gruppe.

Man kann die Gruppe

 zerlegt denken in

und so direct mit der Carboxylgruppe vergleichen.

Zu gleicher Zeit ist hierdurch bestätigt, dass die Condensationsfähigkeit und die Metallvertretbarkeit aus derselben Ursache entspringen müssen.

Beide Fähigkeiten werden hervorgebracht durch die Einführung negativer Radicale an Stelle von Wasserstoff.

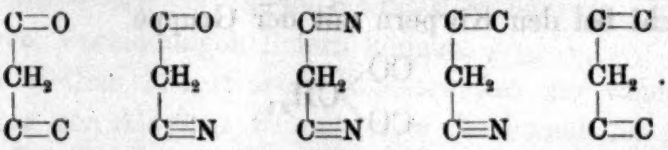
Wie nun aus dem Aethylamin durch Substitution der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe dnrch Sauerstoff das Acetamid entsteht, $CH_3—CH_2—NH_2 \longrightarrow CH_3—CO—NH_2$, dessen NH_2-Gruppe mehr die Rolle einer OH-Gruppe spielt, ebenso entsteht aus demselben Aethylamin durch Vertretung der Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch Sauerstoff das Nitroäthan: $CH_3—CH_2—NH_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—NO_2$. Wie im Acetamid die Wasserstoffatome am Stickstoff der Metallvertretung fähig waren, so sind hier beim Nitroäthan die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Metalle vertretbar. Man kann sagen, das Nitroäthan ist eine Salpetersäure, in der das Hydroxyl durch Methylen vertreten ist: $HO—NO_2$, $CH_3—CH_2—NO_2$ und dementsprechend ist auch die saure Funktion der CH_2-Gruppe aufzufassen.

Hand in Hand mit der Metallvertretbarkeit geht auch hier wieder die Condensationsfähigkeit der CH_2-Gruppe.

Wie ich nun gezeigt habe, dass eine ähnliche Rolle wie die CO-Gruppe auch C=C- und C≡N-Gruppen in Bezug auf

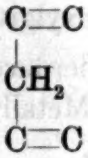
OH-, NH_2- und NH-Gruppen spielen, so muss auch ein Einfluss in der gleichen Richtung sich in Bezug auf die CH_2-Gruppe geltend machen.

Man erhält so die folgenden Gruppirungen:

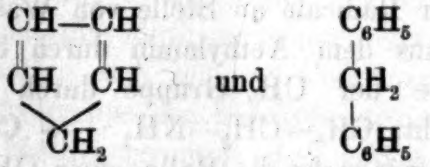


Das Desoxybenzoïn, der Cyanessigester, das Nitril der Malonsäure, das Benzylcyanid enthalten die obigen Gruppen und in der That ist bei diesen Körpern der Wasserstoff der CH_2-Gruppe durch Metall vertretbar und dürfte auch besonders leicht der Condensation fähig sein, wie das beim Benzylcyanid nachgewiesen ist.[1])

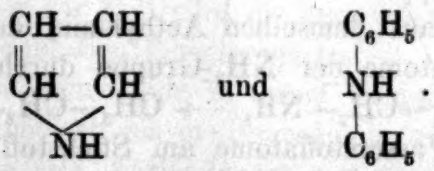
Der Gruppirung



entsprechen die Körper:



analog



Der dem Pyrrol entsprechende Körper ist nicht bekannt und wie das Diphenylamin gegenüber dem Pyrrol noch eine Base zu nennen ist, so ist in dem Diphenylmethan die Funktion der CH_2-Gruppe noch nicht so weit modificirt, dass dieselbe Metall aufnehmen oder condensiren könnte, entsprechend der weit weniger negativen Natur des Kohlenstoffs gegenüber der von Stickstoff.

---

[1]) Neuerdings auch bei dem Desoxybenzoïn und Cyanessigester nachgewiesen.

Endlich sind noch die Fälle zu betrachten, bei denen Wasserstoff in CH-Gruppen durch Metall vertretbar wird.

Zunächst kommen hierbei die oben angeführten Körper mit CH_2-Gruppen in Betracht, in die bereits ein Radical an Stelle von Wasserstoff eingeführt ist. Es zeigt sich hierbei wieder derselbe Einfluss der Radicale, wie bei allen bisherigen Fällen.

Z. B.: Führt man in den Acetessigester ein Alkyl ein, so wirkt dessen Eintritt ganz analog wie bei der Einführung in das Molekül des Wassers oder des Ammoniaks, d. h. die Säurenatur des so entstehenden Alkylacetessigesters ist geringer als die des Aetessigesters. Dadurch erscheint das Natrium im Natriummethylacetessigester weniger fest gebunden als im Acetessigester. Die Einführung eines zweiten Restes gelingt, wie die Untersuchungen von J. Wislicenus[1]) und in neuerer Zeit von Conrad[2]) zeigen, leichter. Führt man dagegen zuerst ein negatives Radical ein, so entsteht ein stärker sauerer Körper, dessen Natriumverbindung beständiger ist, und so erscheint die Einführung eines zweiten Radicals erschwert. Die Säurenatur des Cyanwasserstoffs H—C≡N und die säureähnliche Natur des Acetylens liefern gleichfalls Beispiele dafür, dass die negative Natur des Kohlenstoffs und des Stickstoffs um so mehr hervortritt, je weniger Wasserstoff an ihnen gebunden ist.

Sehr interessante Beiträge für diese Betrachtungen lassen sich aus den Untersuchungen Ostwald's[3]) über die Affinitätsgrössen organischer Säuren entnehmen. Je mehr Wasserstoff die mit der Carboxylgruppe verbundenen Radicale enthalten, um so schwächer werden die Säuren, und je weniger sie enthalten oder je mehr negative Elemente und Radicale sie enthalten, desto stärker werden die Säuren. Die ungesättigten Säuren sind durchweg stärker als die entsprechenden gesättigten, die Tetrolsäure stärker als Crotonsäure und diese stärker als Buttersäure.

Die Säuren, die einen Benzolkern enthalten, sind stärker als die mit einer Methylgruppe. Ebenso erzeugt die Ein-

[1]) Ann. Chem. 212, 248.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 7, 286.
[3]) A. a. O.

führung von Halogen, Cyan, Hydroxyl, Schwefel und der Nitrogruppe eine Erhöhung der Säurenatur.

Die Säureeigenschaften homologer Fettsäuren nehmen mit der Länge der Kohlenstoffkette ab, jedoch nicht stetig, sondern periodisch. Die Valeriansäure ist stärker als Buttersäure und diese stärker als Propionsäure, während die Propionsäure schwächer als die Essigsäure und die Capronsäure schwächer als die Valeriansäure ist. Dieselbe Periodicität zeigt sich auch bei der Malonsäurereihe. Und in ähnlicher Weise in dem folgenden Beispiel: Die Salzsäure giebt durch Aufnahme des negativen Sauerstoffs zuerst die viel schwächere Unterchlorigsäure, während die Chlorigsäure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure in ihrer Säurestärke sich wieder dem Chlorwasserstoff nähern. Vielleicht lässt sich auch hiermit das plötzliche Fallen der Säurestärke von der Ameisensäure zur Kohlensäure in Parallele bringen.

Diese Beispiele wie noch eine grössere Anzahl anderer deuten darauf hin, dass der Einfluss der Elemente und Radicale nicht immer stetige Veränderungen in der Funktion der beeinflussten Gruppen hervorbringt.

Dass dieselben Radicale in derselben Weise auf die Säurenatur der OH-Gruppe als auf die Condensationsfähigkeit der CH_3-Gruppe wirken, geht aus dem Vergleich der folgenden Verbindungen hervor.

Die CHO-Gruppe, die —CO—CH_3 und die —CO—COOH-Gruppe mit CH_3 verbunden, erzeugt den Aldehyd, das Aceton und die Brenztraubensäure:

CH_3—CHO
CH_3—CO—CH_3
CH_3—CO—COOH,

welche alle viel leichter condensationsfähig sind als die Verbindung, welche durch Vereinigung der COOH-Gruppe mit der Methylgruppe entsteht: die Essigsäure CH_3—COOH.

Verbindet man nun dieselben Gruppen mit der OH-Gruppe, so erhält man die folgenden Säuren:

OH—CHO
OH—CO—CH_3
OH—CO—COOH
OH—COOH,

d. h. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure, von denen die drei ersten Säuren sehr viel stärker sind als die Kohlensäure. In beiden Fällen wirkt also die Carboxylgruppe am schwächsten.

Dass derartige Analogien nicht zufällig sind, darf wohl mit Bestimmtheit angenommen werden, wenn man auch den Grund, warum die sauerstoffärmere Gruppe CHO so viel stärker wirkt als die sauerstoffreichere Carboxylgruppe, noch nicht einsehen kann.

Von besonderem Interesse erscheinen noch die folgenden Fälle. Die Blausäure CNH ist im Vergleich zu der Salzsäure ClH eine nur schwache Säure. Durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht aus der Blausäure die sehr starke Cyansäure CNOH, während dieselbe Veränderung der Salzsäure die sehr schwache Unterchlorigsäure ergiebt. Auf OH wirkt also die Cyangruppe stärker modificirend ein als das Chloratom. Denselben Unterschied nimmt man wahr bei Einführung von CN und Cl an Stelle von Wasserstoff in das Molekül der Essigsäure:

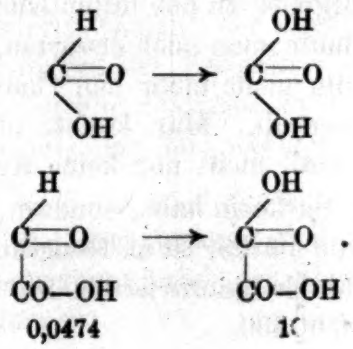
Nach Ostwald ist die Säurestärke

der Essigsäure:	0,00180,
der Monochloressigsäure:	0,155,
der Cyanessigsäure:	0,370.

Die Cyanessigsäure ist auch stärker wie die Glycolsäure und Glyoxylsäure.

Glycolsäure:	0,0152,
Glyoxylsäure:	0,0474.

Während, wie oben gezeigt, beim Uebergang von Ameisensäure zu Kohlensäure ein Fallen der Säurestärke stattfindet, macht sich beim analogen Uebergang der Glyoxylsäure zur Oxalsäure eine bedeutende Steigerung der Säurestärke bemerkbar.



Ueber den Einfluss der Radicale auf die Säurenatur der α-Amidosäuren.

Das Glycocoll, welches als carboxylirtes Methylamin aufgefasst werden kann, ist ein neutraler Körper. Es liegt hier offenbar ein Salz vor von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2—NH_3 \\ | \quad\quad | \\ CO—O \end{array}$$

Es findet bei dem Glycocoll und seinen Abkömmlingen eine Concurrenz statt zwischen dem basischen Theil der Verbindung CH_2NH_2 und dem saueren COOH. Mit starken Mineralsäuren bildet das Glycocoll Salze, während charakterisirbare Salze mit starken Basen nicht erhalten werden können.

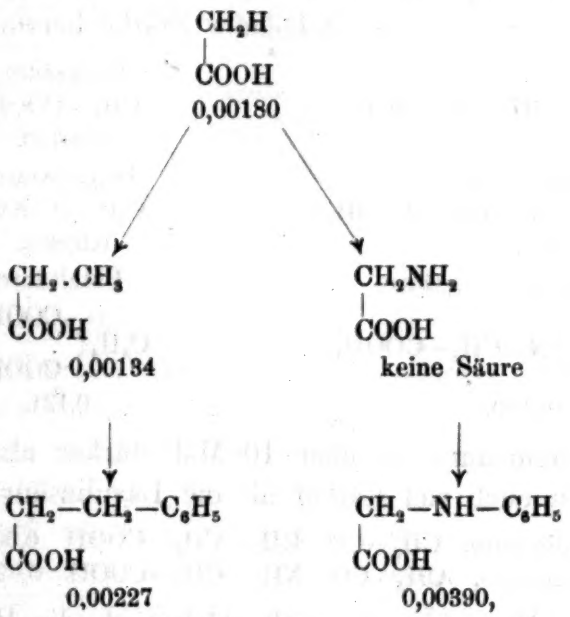
Danach herrscht der basische Charakter im Glycocoll und noch mehr in den durch Alkylirung am Stickstoff erhaltenen Glycocollabkömmlingen: Sarkosin, Betaïn vor, während der sauere Charakter in den Hintergrund tritt. Noch deutlicher tritt der basische Charakter dieser Verbindungen hervor, wenn man die Carboxylgruppe in die Carbäthoxylgruppe verwandelt.

Andrerseits aber tritt die Funktion der Carboxylgruppe wieder vollkommen in ihre Rechte, wenn an Stelle von Wasserstoff in der Amidogruppe ein mehr negatives Radical tritt.

Auffallend hierbei ist es, wie bereits durch nur wenig negative Radicale die basische Natur der NH-Gruppe unterdrückt wird und mehr und mehr die negative Natur des Stickstoffs zum Vorschein kommt. So z. B. beim Phenylglycin. Das Phenylglycin kann als carboxylirtes Monomethylanilin angesehen werden. Wie nun bereits beim Anilin und Monomethylanilin die negative Natur der Phenylgruppe den basischen Charakter dieser Verbindungen im Vergleich zu den fetten Aminbasen sehr herabgedrückt hat, so könnte man auch erwarten, dass das carboxylirte Monomethylanilin nicht mehr den Charakter eines Salzes zeigte, wie das Glycocoll. Man konnte aber nicht erwarten, dass das Phenylglycocoll nicht nur keine Aehnlichkeit mit dem Glycocoll oder dem Sarkosin habe, sondern, dass es im Gegentheil eine Säure ist, die stärker ist als Essigsäure. Nach Ostwald ist die Säurestärke der Essigsäure = 0,00180 und die der Phenylamidoessigsäure = 0,00390.

Die Essigsäure wird also durch den Eintritt des Anilinrestes über doppelt so stark. Daraus geht hervor, dass sich der gegenseitige Einfluss der Radicale nicht einfach addirt, sondern, dass die Eigenschaften der Verbindungen wesentlich complicirtere Funktionen der die Verbindung zusammensetzenden Radicale sind.

Interessant ist die folgende Zusammenstellung:



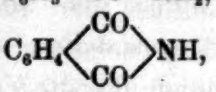
wobei direkt der Einfluss des Kohlenstoffs mit dem des Stickstoffs in gleicher Bindungsart vergleichbar ist.

Durch den Eintritt der basischen Amidogruppe in die Essigsäure wird die Säurenatur so gut wie aufgehoben. Durch den Eintritt der positiven Methylgruppe dagegen wird der Säurecharakter nur wenig herabgedrückt.

Durch den weiteren Eintritt der Phenylgruppe in das Glycocoll wird der Säuregrad der Essigsäure mehr als verdoppelt. Durch den Eintritt derselben Gruppe in die Propionsäure wird ein Säuregrad erreicht, der nur wenig höher ist als $1^1/_6$ von dem der Essigsäure.

Negativer wie die Phenylgruppe sind die Acetyl-, Benzoyl- und Phtalylgruppe; entsprechend der abnehmenden basischen Natur der Verbindungen:

Anilin $C_6H_5-NH_2$,
Acetamid $CH_3-CO-NH_2$,
Benzamid $C_6H_5-CO-NH_2$,

Phtalimid  ,

bringen auch die, diesen Verbindungen entsprechenden einwerthigen Radicale, z. B. C_6H_5-NH u. s. w. in das Molekül der Essigsäure eingeführt an Stelle eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe, Säuren von steigender Stärke hervor:

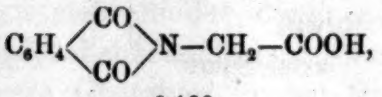
Acetursäure,
$CH_3-CO-NH-CH_2COOH$,
0,0230.

Essigsäure,
CH_3-COOH,
0,00180.

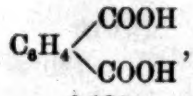
Hippursäure,
$C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH$,
0,0222.

Benzoësäure,
C_6H_5-COOH,
0,00665.

Phtalylamidoessigsäure,

 ,
0,100.

Phtalsäure,

 ,
0,121.

Die Acetursäure ist über 10 Mal stärker als die Essigsäure, sie ist auch viel stärker als die Lävulinsäure:

Lävulinsäure, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$ 0,00255,
Acetursäure, $CH_3-CO-NH-CH_2-COOH$ 0,0230.

Auffallender Weise ist sie auch stärker als die Hippursäure, obwohl doch die Benzoësäure so viel stärker als die Essigsäure ist. Die Hippursäure ist jedoch immer noch viel stärker als die Benzoësäure.

Die Phtalylamidoessigsäure ist etwa fünfmal so stark als die Hippursäure, aber andrerseits schwächer als die Phtalsäure.

Hieraus ergiebt sich, dass von den in die Amidogruppe des Glycocolls eingeführten Säureradicalen den relativ stärksten Effekt das Acetyl und den kleinsten Effekt das Phtalyl ausübt. Die Säurestärke der Glycocollabkömmlinge nimmt daher nicht stetig mit der Negativität der eingeführten Radicale zu.

Die Veränderlichkeit der Amidoessigsäure durch Einführung von Radicalen ist weit grösser als die der Methylessigsäure durch dieselben Radicale. Die Veränderungen bei der ersteren erfolgen viel mehr sprungweise, wie bei der letzteren.

Bonn, im März 1891.

Schlusswort.

Aus den mitgetheilten Betrachtungen ergiebt sich, dass man bei der Beurtheilung der chemischen Reactionen zu unterscheiden hat zwischen reagierenden Gruppen und reactionsbeeinflussenden Gruppen. Unsere Aufgabe beteht darin, die Körper mit der gleichen reagirenden Gruppe in ihrer Reactionsweise zu vergleichen, um dadurch den Einfluss der reactionsbeeinflussenden Gruppe auf das Reactionsvermögen der reagirenden Gruppe kennen zu lernen.

Die Betrachtungen zeigen, dass in der Reactionsweise der Gruppen OH, NH_2, NH, CH_2, CH eine Analogie besteht, vorausgesetzt, dass dieselben mit den gleichen reactionsbeeinflussenden Gruppen verbunden sind, und umgekehrt eine Analogie zwischen den beeinflussenden Gruppen in Bezug auf die gleiche reagirende Gruppe.

Die obigen Reactionen bezogen sich vorzugsweise auf die Metallvertretbarkeit der wasserstoffhaltigen Gruppen. Bei anderen Reactionen, z. B. Additionsreactionen können natürlich auch die angeführten beeinflussenden Gruppen zu reagirenden Gruppen werden.

Statt auf reagirende Gruppen kann man auch die Betrachtung beziehen auf die reagirenden Bindungen: O—H, N—H, C—H, in manchen Fällen ist man dazu gezwungen, wenn man z. B. die Sprengung einfacher Bindung studirt.

Im Aether $CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ findet sehr schwer eine Sprengung der einen oder anderen C—O-Bindung statt unter Wasseraufnahme: $C_2H_5OC_2H_5 + H_2O = 2C_2H_5OH$.

Durch Erhöhung der Negativität des einen Alkyls, d. i. durch Verwandlung der einen CH_2-Gruppe in CO nimmt die Leichtigkeit der Sprengung einer der C—O-Bindungen zu:

$$CH_3—CH_2—O—CO—CH_3 + H_2O = CH_3—CH_2OH + CH_3—COOH.$$

Verwandelt man nun auch die zweite CH_2-Gruppe in CO, so wird die Sprengbarkeit der beiden C—O-Bindungen sehr bedeutend erhöht:

$$CH_3—CO—O—CO—CH_3 + H_2O = 2\ CH_3—COOH.$$

Dem Aether entspricht in seiner Verkettungsart das Diäthylamin $CH_3—CH_2—NH—CH_2—CH_3$, auch hier ist die Spren-

gung C—N kaum ausführbar. Durch Umwandlung von einem CH_2 in CO entsteht $CH_3—CO—NH—CH_2—CH_3$, in welchem die Sprengung von CO—N ohne Schwierigkeit möglich ist.

Die Ersetzung von der zweiten CH_2-Gruppe durch CO führt zum Diacetamid, welches wohl noch leichter spaltbar ist, zunächst in Acetamid und Essigsäure.

Während man bei den Beispielen

$C_2H_5OC_2H_5$, $C_2H_5OCOCH_3$ und $CH_3—CO—O—COCH_3$

nicht verfolgen konnte, wo bei der Aufnahme des Wassers das Hydroxyl und wo der Wasserstoff herantritt, sieht man hier ganz deutlich, dass sich das Säureradical mit dem OH und der Stickstoff mit dem Wasserstoff verbindet.

Bei den Verbindungen

$$C_2H_5\overset{1}{-}O\overset{2}{-}C_2H_5,\ CH_3—CO\overset{1}{-}O\overset{2}{-}CO—CH_3,$$
$$CH_3—CO\overset{1}{-}NH\overset{2}{-}CO—CH_3$$

können wir aus dem Resultat des Versuchs nicht erkennen, welche der mit 1 und 2 bezeichneten Bindungen C—O resp. C—N gesprengt worden ist. Denkt man sich aber ein secundäres Amid mit zwei verschiedenen Säureradicalen, z. B. $R'—CO\overset{1}{-}NH\overset{2}{-}CO—R''$, so muss der Ausfall der Reaction zeigen, welche der Bindungen 1 oder 2 sei es ausschliesslich oder vorzugsweise angegriffen worden ist, indem entweder verschiedene Mengen $R'—CONH_2$ und $R''—CONH_2$ neben einander entstehen oder nur das eine Amid. Mit den secundären Amiden habe ich oben die Körper mit der Gruppe $CO—CH_2—CO$ verglichen. Dieser Vergleich der Körper

$$\begin{array}{c} R' \\ | \\ CO \\ |^{1} \\ NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ R'' \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R' \\ | \\ CO \\ |^{1} \\ CH^{2}_{2} \\ | \\ CO \\ | \\ R'' \end{array}$$

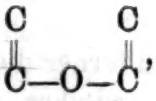
lässt sich nun auch in Bezug auf die Sprengbarkeit der Bindungen $CO—CH_2$ einerseits und CO—NH andererseits ausdehnen. Entsprechend der Spaltung der secundären Säureamide mit verschiedenen Radicalen zeigt z. B. der Acetessigester und analoge Körper je nachdem die Spaltung der Bindung 1 oder der Bindung 2.

Die Säure- und Ketonspaltung tritt damit in Analogie mit bekannten Reactionen. Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass die Gruppen

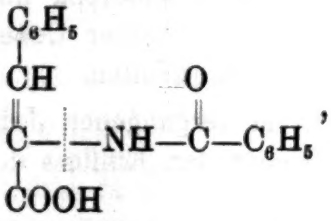
$$—CO^{1}—O^{2}—CO—,\quad —CO^{1}—N^{2}—CO—,\quad —CO^{1}—C^{2}—CO—$$

an den Bindungen 1 und 2 spaltbar sind. Die Spaltbarkeit ist auf das Vorhandensein der CO-Gruppe zurückzuführen.

Oben hatte ich die Analogie der Gruppen CO, C≡N, C=C festgestellt und es fragt sich, ob sich die Analogie auch bei der Sprengbarkeit einfacher Bindungen feststellen lässt. Besonders ausgedehnt ist in dieser Hinsicht das Beobachtungsmaterial nicht, doch scheint mir die leichte Sprengbarkeit des Furfurans mit der Gruppe



sowie die von mir beobachtete Spaltung der Benzoylamidozimmtsäure,[1])



bei der die markirte Bindung so leicht gesprengt wird, als Beispiele herangezogen werden zu dürfen.

Schliesslich möchte ich im Anschluss an obige Betrachtungen auf einige in der Zwischenzeit erschienene Arbeiten hinweisen.

Nach Untersuchungen von Claisen[2]) und W. Wislicenus[3]) existirt die Gruppirung C=COH nicht nur in geschlossener Kette, sondern unter gewissen, besonders von Claisen namhaft gemachten Bedingungen auch in offener Kette.*) Die Gruppe

---

[1]) Ann. Chem. 275, 13; das. 307, 77.

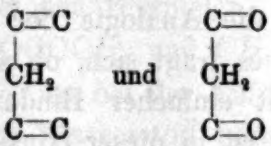
[2]) Ann. Chem. 291, 25.

[3]) Das. 291, 147.

*) Anmerkung. Auf die Möglichkeit der Umlagerung der Gruppe C=C—OH in CH—C=O in geschlossener Kette habe ich seiner Zeit in einem in Bonn gehaltenen Vortrag hingewiesen, indem ich die Vermuthung aussprach, dass das symmetrisch gebaute Phloroglucin

bringt starken Säurecharakter hervor. Desgleichen hat Claisen höchst interessante Körper mit der Gruppe C=C—NH_2 in offener Kette kennen gelehrt, die entsprechend der negativen Natur der C=C-Gruppe keine basischen Eigenschaften mehr zeigen, sich vielmehr ähnlich wie Säureamide verhalten.

Die Analogie der Gruppen



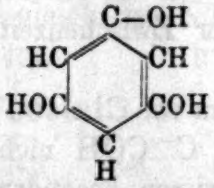
in Bezug auf das Reactionsvermögen der CH_2-Gruppe wurde zuerst durch Markwald[1]) und neuerdings durch Thiele[2]) und W. Wislicenus[3]) bewiesen.

Höchst interessant sind ferner die Versuche von Henrich[4]), welcher zeigte, dass die zwischen C=C und C=O stehende CH_2-Gruppe des Glutaconsäureesters sich wie die des Acetessigesters verhält. In seiner Abhandlung finden sich eine Reihe von Ausführungen, welche in voller Uebereinstimmung stehen mit den oben von mir mitgetheilten.

Weiter erschien im vergangenen Jahre eine Abhandlung von Vorländer:[5]) Ueber den Einfluss des Carbonyls auf benachbarte Gruppen.

In derselben finden sich ebenfalls wichtige Zusammenstellungen. Ferner werden einige Beispiele angeführt, welche

---



wohl am ehesten geneigt sein würde, diese Umlagerung zu zeigen. Nur wenige Tage später erschien die interessante Abhandlung von v. Baeyer über die Synthese des Phloroglucins (Ber. 18, 3454, vgl. auch 19, 159), deren Resultate die ausgesprochene Vermuthung bestätigten. Herzig und Zeisel (Wiener Monatshefte 11, 295) fanden, dass bereits das Resorcin in der Pseudoform existirt.

[1]) Ber. 28, 1501, siehe auch Ann. Chem. 279, 9 u. ff.; 33, 1509.

[2]) Ber. 33, 666 u. 850. [3]) Ber. 33, 771.

[4]) Ber. 31, 2103; 32, 668.

[5]) Abhandlungen der Naturf. Ges. zu Halle, Bd. XXI.

man „als Gründe gegen die Theorie der negativen Carbonylwirkung ansehen könnte."

Darunter befindet sich die oben erwähnte merkwürdige Thatsache, dass die Unterchlorigsäure so viel schwächer als die Salzsäure ist, trotz der Aufnahme des negativen Sauerstoffs, ferner eine Anzahl von Reactionen, „welche trotz der Abwesenheit benachbarter negativer Radicale oder sogar bei Anwesenheit basischer Bestandtheile verlaufen."

So wird angeführt die von mir ausgeführte Condensation von Benzaldehyd und Benzylamin $C_6H_5—CHOH—CHNH_2—C_6H_5$ in alkalischer Lösung, ferner die Condensation von Picolin und Chinaldin mit Aldehyden.

Für die letztere Condensation giebt Henrich[1]) eine Erklärung, mit der ich vollständig übereinstimme.

Was die Condensation des Benzylamins betrifft, so se darauf hingewiesen, dass in den von mir untersuchten Fällen nicht diese Base als solche, sondern entweder in der Form:

$$C_6H_5—CH=N—CH_2—C_6H_5$$

oder als

$$\begin{array}{l} CH=N—CH_2—C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{array}$$

in Reaction tritt und dass in dieser Form die basische Natur des Stickstoffs fast ganz unterdrückt ist und die CH_2-Gruppe einerseits durch die Gruppe N=C, welche je nach den sonst vorhandenen Radicalen ebenfalls als negativ zu gelten hat, und andererseits durch Phenyl beeinflusst wird.

Endlich sei noch auf die jüngst erschienene Abhandlung von Michael[2]) hingewiesen, welche eine grosse Anzahl sehr interessanter Betrachtungen enthält.

Strassburg i. Els., Juni 1900.

---

[1]) Ber. 32, 674.

[2]) Dies. Journ. 60, 1 u. ff.

Ueber das anormale Verhalten der Poly-Haloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge;

von

Iwan Kondakow.

(II. Abhandlung.)[1]

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.)

Ueber das Verhalten des Tetramethyläthylendichlorids zu alkoholischer Kalilauge.

Unlängst habe ich nachgewiesen[1]), dass Tetramethyläthylendibromid bei dem Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge von verschiedener Stärke und bei verschiedener Temperatur (100° und 150°) im Gegensatz zu den Behauptungen Couturier's[2]) ausser Tetramethyläthylen noch zwei andere Produkte liefert: einen Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen — Diisopropenyl — und einen ungesättigten Aether. Indem ich mich zum Theil auf diese, zum Theil auf andere analoge Fakta stützte, behauptete ich damals, dass die Annahme Couturier's einfacher Wegnahme zweier Bromatome durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge aus Tetramethyläthylendibromid „zweifelhaft und unerwiesen sei" und nicht ohne sorgfältige Controllversuche acceptirt werden könne. Ich war daher eher geneigt, in diesem Falle eine Umwandlung irgend welcher nicht isolirter Zwischenprodukte im Tetramethyläthylen zuzulassen, und drückte damals den Isomerisationsvorgang in Gleichungen aus.

Meine gegenwärtige Mittheilung bezweckt Ergänzung der früheren und beweist genugsam die Richtigkeit meiner damals ausgesprochenen Ansicht. Damit meine Versuche und die aus ihnen gefolgerten Schlüsse keinem Zweifel unterlägen, war ich zunächst

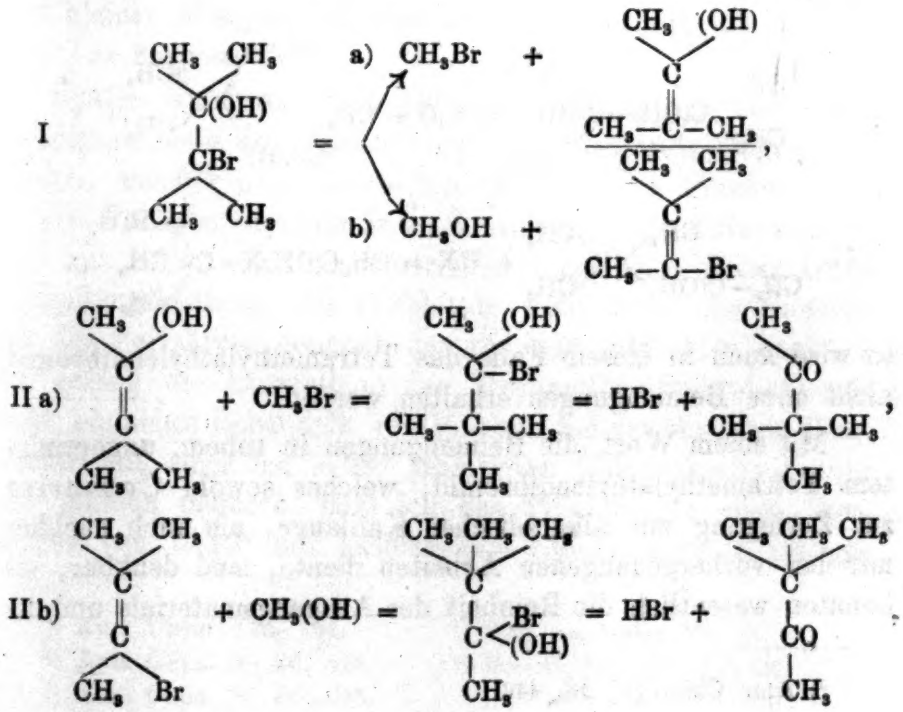
---

[1]) S. dies. Journ. (1899), Bd. 59. Die näheren Details sind in der Dissertation des Herrn Levites „Ueber Tetramethyläthylen und seine Polymerisation, Jurjew 1899" zu finden.

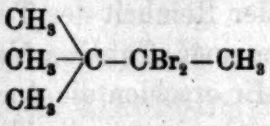
[2]) Ann. Chim. (6) 26, 446.

um die Reinheit des Ausgangsmaterials besorgt, zumal viele Gründe vorlagen, an der Reinheit des Tetramethyläthylendibromids, welches ich zu meinen früheren Versuchen benutzt hatte, Zweifel zu erregen. Mir erschien die Anwesenheit anderer Beimengungen, weil bei der Gewinnung des Tetramethyläthylendibromids nach obiger Methode, wie von mir constatirt worden ist, eine bedeutende Menge Pinakolin, manchmal auch noch seine Substitutionsprodukte, Pinakolindibromide gebildet werden, nicht ausgeschlossen; diese Beimengungen, welche Zwischenstadien bei der Umwandlung des Pinakons in Pinakolin vorstellen, konnten bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge die Bildung des Tetramethyläthylens veranlassen.

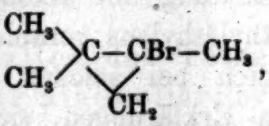
Und wenn wirklich bei solcher Umwandlung, gemäss einer der existirenden Erklärungen, sich zuerst aus Pinakon Tetramethyläthylen bildet, so ist die Gegenwart des Tetramethyläthylenbromhydrins oder seiner weiteren Verwandlungsprodukte nicht ausgeschlossen. Wenn sich aber diese Isomerisation anders vollzieht, was meiner Ansicht nach eher durch Thatsachen bestätigt wird, nämlich durch eine ganze Reihe von Zwischenstadien, welche durch folgende Schemata ausgedrückt werden können:



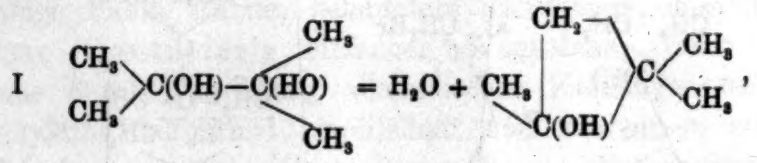
so ist in solchem Falle die Bildung der Verbindung

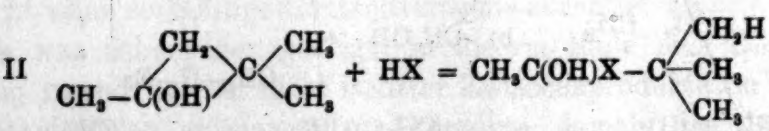


während einer der Umwandlungsphasen vorauszusehen; sie steht durch ihre Eigenschaften dem Tetramethyläthylendibromid sehr nahe. In diesem Falle aber kann sich durch Zersetzung eines solchen Gemisches mit alkoholischer Kalilösung ausser Trimethylallen noch ein Monobromid bilden und zwar mit einer geschlossenen Gruppirung,



welches durch Isomerisation Tetramethyläthylen bilden könnte. Wenn aber in gewissen Fällen, wie wir gesehen haben, das Tetramethyläthylendibromid eine Beimengung von Pinakolindibromid enthalten kann, so kann es seinerseits bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge direct ringförmige Derivate liefern. Wenn schliesslich die Umwandlung von Pinakon in Pinakolin nach Couturier[1]) gemäss folgender Schemata erfolgt:





so wird auch in diesem Falle das Tetramethyläthylendibromid nicht ohne Beimengungen erhalten werden.

Mit einem Wort, die Beimengungen in rohem, ungereinigtem Tetramethyläthylendibromid, welches sowohl Couturier zur Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge, als auch nachher mir bei vorhergegangenen Arbeiten diente, sind denkbar, sie konnten wesentlich die Reinheit des Ausgangsmaterials und die

---

[1]) Ann. Chim. [6] 26, 446.

Reactionsprodukte aus denselben beeinflussen und daher auch zu irrigen Schlüssen veranlassen.

Aus diesem Grunde war es erforderlich, entweder das Ausgangsmaterial von seinen Beimengungen zu befreien, oder dasselbe durch ein entsprechendes, zweifellos reines Produkt zu ersetzen. Der zweite Weg erwies sich als der einfachere, da einerseits der Reinigung des Tetramethyläthylendibromids von seinen Beimengungen die leichte Zersetzbarkeit und die Unbeständigkeit seiner Beimengungen selbst hinderlich waren, andererseits aber auch die Reinigung Dank seiner heftig reizenden Wirkung auf die Nase und die Augen durchaus nicht leicht ist.

Diese Erwägungen in erster Linie, sodann aber der Wunsch, das Verhalten des Tetramethyläthylendichlorids und -bromids zu alkoholischer Kalilösung zu vergleichen, veranlasste mich, das Verhalten des reinen Tetramethyläthylendichlorids bei dieser Reaction näher zu studiren.

Tetramethyläthylendichlorid.

Dieser Körper wurde zuerst von Schorlemmer[1]), darauf auch von Silva[2]) durch Chloriren des Diisopropyls in Gegenwart kleiner Mengen Jod, von Friedel und Silva[3]) dagegen ohne Jod dargestellt.

Später ist durch Friedel und Silva[4]) auf eine Darstellungsmethode des Tetramethyläthylendichlorids hingewiesen worden, welcher eine directe Umwandlung des Pinakons vermittelst Phosphoroxychlorids zu Grunde lag, was Couturier[5]) auch mit Hülfe von Phosphortrichlorid gelang. — Diese letzte Darstellungsmethode des Dichlorids steht trotz der Einfachheit des Verfahrens dennoch der von mir entdeckten nach. — Mir gelang die Darstellung des Tetramethyläthylendichlorids durch einfaches Behandeln von Pinakon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer bei -20^0 gesättigten Chlorwasserstoffsäure oder einfach dadurch, dass ich das Pinakon bei einer Temperatur von -10^0 mit gasförmigem Chlorwasserstoff sättigte

---

[1]) Ann. Chem. **144**, 184.
[2]) Bull. soc. chim. **19**, 98.
[3]) Ann. Chim. (6) **26**, 443.
[4]) Ber. **6**, 35; Bull. **19**, 98.
[5]) Ann. Chim. [6] **26**, 443.

und derartige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. In beiden Fällen war die Reaction nach einigen Tagen beendet. Die Reactionsprodukte bestanden hauptsächlich aus krystallinischem Dichlorid mit Beimengungen flüssiger Produkte, welche, wie die Untersuchung erwies, aus einer Lösung von Dichlorid in Pinakolin bestanden. Das abgetrennte und durch sorgfältige Sublimation gereinigte krystallinische Dichlorid schmolz bei 159°, also um 1° niedriger als frühere Forscher angegeben haben. Bezüglich der im Dichlorid enthaltenen Beimengung von Pinakolin, halte ich es nicht für unnütz, an dieser Stelle zu bemerken, dass dieselbe um so weniger gebildet wird, je stärker man die Chlorwasserstoffsäure in Anwendung bringt und je sorgfältiger eine Erwärmung während der Reaction vermieden wird. — Mit anderen Worten, hier beobachtet man dasselbe, wie bei der Darstellung des Tetramethyläthylendibromids nach dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren.

Verhalten des Tetramethyläthylendichlorids zu alkoholischer Kalilauge.

Das oben beschriebene Dichlorid zersetzte sich mit der theoretisch berechneten Menge alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Glasrohr auf 130°—140° erhitzt, erst nach 5 Stunden. Die Reactionsprodukte, der fractionirten Destillation unterworfen, gaben folgende Fractionen:

1. 69,5°—72°; 2. 72°—134°; 3. 134°—146°.

Die Untersuchung der ersten Fraction ergab, dass sie beinahe vollständig aus reinem Diisopropenyl (Dimethyl-2,3-Butadien-1,3) bestand, welches eine geringe Beimengung, anscheinend Tetramethyläthylen, enthielt. Als Beweis dafür dient in erster Linie der Siedepunkt dieser Fraction, sodann aber folgende Eigenschaften.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs ergab:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}7272; \qquad d\,\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0{,}7450.$$

Die Lichtbrechungsbestimmung dieses Kohlenwasserstoffs im Pulfrich'schen Apparate im Natriumlicht ergab:

$$n_D = 1{,}437515.$$

Molekularrefraction.

Berechnet nach den Conrady'schen Zahlen für die Verbindungen:

C_6H_{12} ⊧;	C_6H_{10} ⊧²:	Gefunden:
29,40	28,930	29,6512.

Diese Zahlen sprechen eher für einen Kohlenwasserstoff mit einer zweifachen Bindung, andererseits aber stehen der Siedepunkt und seine chemischen Eigenschaften dem entgegen.

So erhält man beim Bromiren dieses Kohlenwasserstoffs unter Beobachtung der früher angeführten Bedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 0°, beinahe ausschliesslich festes Tetrabromid mit einer sehr geringen Beimengung flüssiger Bromprodukte. Dieses Tetrabromid schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Aether bei 137°, löste sich schwer in Aether und noch schwieriger in Alkohol, dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff und in heisser Essigsäure.

Die Brombestimmung ergab Folgendes:

0,3493 Grm. Substanz gaben 0,6542 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_6H_{10}Br_4$:	Gefunden:
Br	79,60	79,67 %.

Wird die Bromirung des Kohlenwasserstoffs bei einer Temperatur von — 17° bewerkstelligt und dabei die fünffache Menge Petroleumäther als Lösungsmittel benutzt, so beobachtet man einige Abweichungen. Beim vorsichtigen Hinzufügen von Brom reagirt der Kohlenwasserstoff anfangs recht schnell, dabei verläuft die Reaction aber keineswegs stürmisch und geht ohne Bromwasserstoffentwicklung vor sich. Bald darauf tritt aber der Moment ein, wo die Reaction beendet ist und die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Wenn in diesem Augenblick die Bromirung eingestellt wird und die an der Kolbenwand anhaftenden, nadelförmigen Krystalle von den flüssigen Antheilen durch einfaches Absetzen getrennt werden, so erhält man ein fast reines krystallinisches Dibromid, welches sich leicht in Aether und Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur löst, um hernach aus diesen Lösungsmitteln in Form farbloser oder schwach gelblich gefärbter Nadeln auszukrystallisiren, die einen stark ätzenden Geruch besitzen und bei 47° schmelzen. Schliesslich hinterbleibt nach vollständiger Verdunstung des Petroleumäthers ein flüssiger Antheil, welcher

auch nach längerem Stehen keine Krystalle liefert. Vom flüssigen Produkt wird übrigens verhältnissmässig wenig gebildet. Sowohl die krystallinische Verbindung, als auch das flüssige Produkt erwiesen sich als Dibromid, zumal beide beim Bromiren in ätherischer oder petroleumätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, ein und dasselbe Tetrabromid, mit ein und demselben Schmelzpunkte, 137°, lieferten.

Die Brombestimmung des krystallinischen Körpers ergab Folgendes:

0,0810 Grm. Substanz gaben 0,1241 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_6H_{10}Br_2$:	Gefunden:
Br 6,61	65,19 %.

Die von den Krystallen gesonderten Mutterlaugen lieferten nach Verdunsten des Petroleumäthers noch eine bedeutende Menge derselben Krystalle vom selben Schmelzpunkte 47°. Aus den oben angeführten physikalischen Eigenschaften, mit Ausnahme des Lichtbrechungsvermögens, und den chemischen Eigenschaften des bei 69,5°—72° siedenden Kohlenwasserstoffs, ist zu ersehen, dass er augenscheinlich ausschliesslich aus reinem Diisopropenyl mit einer nur unbedeutenden Beimengung von Tetramethyläthylen besteht. Mir schien es, dass zur gänzlichen Bestätigung der Richtigkeit einer solchen Annahme ein Vergleich des auf diese Weise erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit reinem Diisopropenyl, ebenso wie mit Tetramethyläthylen, am angebrachtesten wäre.

Diisopropenyl aus Pinakon.

Diesen Kohlenwasserstoff erhielt ich in bedeutender Menge und vollständiger Reinheit bei der Umwandlung des Pinakons in Pinakolin nach der bekannten von Fittig[1]) angegebenen Methode. Weder Fittig, noch die anderen Forscher, ausser Couturier[2]), die das Pinakolin auf diese Weise gewannen, haben der dabei stets auftretenden, keineswegs unbedeutenden Bildung von Diisopropenyl gedacht.

Den oben angeführten Hinweis Couturier's benutzend, stellte ich das Diisopropenyl dar. Wenn man jedoch nur auf

[1]) Ann. Chem. 114, 56.
[2]) Ann. Chim. (6) 26, 487.

diesem Wege das Diisopropenyl herstellen wollte, würde es selbstverständlich sehr theuer zu stehen kommen, da ich aber zu meinen ferneren Arbeiten ausserdem noch Pinakolinalkohol und Pinakonpinakolin nöthig hatte, kam mir obengenannter Hinweis Couturier's sehr gelegen. Zur Darstellung all' dieser Körper diente mir als Ausgangsmaterial das Pinakon. Um aus ihm, nach den Angaben Fittig's[1]), das Pinakolin darzustellen, wurde Pinakon mit 10 procent. Schwefelsäure erwärmt. Dabei bildete sich nicht nur Pinakolin allein, wie bisher angenommen wurde, sondern drei, durch einfache fractionirte Destillation leicht trennbare Produkte.

Schon bei den ersten Destillationen zerfällt das rohe Umwandlungsprodukt in drei Portionen. Die erste siedet zwischen 75°—106°, die zweite zwischen 106°—108°, und die dritte Portion bei ungefähr 215°.

Die erste Portion, grösstentheils aus Diisopropenyl bestehend, diente zu seiner Gewinnung.

Zu diesem Zweck wurde die erste Portion zunächst einige Mal mit dem Dephlegmator der fractionirten Destillation unterworfen — anfangs ohne, hernach über Natrium. Im letzteren Falle verbinden sich die stets anwesenden Spuren von Pinakolin mit Natrium zu Pinakolin-Natrium, und man erhält den Kohlenwasserstoff auf diese Weise vollständig rein. Er siedet unter 772 Mm. Druck, worauf sowohl Mariuza[2]) als auch Couturier hingewiesen haben, bei 69,5°—70°. Sein spec. Gew. beträgt

bei 0° = 0,7446,
bei 20° = 0,7273.

Die Lichtbrechungsbestimmung des Kohlenwasserstoffs bei 20° im Pulfrich'schen Apparate in der Natriumflamme ergab Folgendes:

---

[1]) Auf die von den übrigen Forschern benutzte Concentration der Schwefelsäure, welche ihnen zur Behandlung des Pinakons gedient hat, ist leider nirgends hingewiesen. Nur Silva giebt, soweit wir erfahren konnten, die von ihm benutzte Concentration an. Dabei wird jedoch der Kohlenwasserstoff nicht gebildet.

[2]) Russ. Journ. Chem. Phys. 21, 434.

$n_D = 1{,}437717$,

woraus sich die Molekularrefraction nach den Conrady's Zahlen ergiebt, für

	Gefunden:
C_6H_{12} ⊧ = 29,40	29,57.
C_6H_{10} ⊧^{2} = 28,930	—

Zur weiteren Vergleichung des reinen Diisopropenyls (Dimethyl-2,3-Butadien-1,3) mit dem aus Tetramethyläthylendichlorid gewonnenen Kohlenwasserstoff wurde er unter denselben Bedingungen der Bromirung unterworfen wie der andere Kohlenwasserstoff. Die aus diesen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Bromprodukte erwiesen sich als vollständig identisch, sowohl in ihrer Lösbarkeit, dem ätzenden Geruch, ihrem Schmelzpunkte 47°, als auch in demjenigen ihrer Tetrabromide 137°.

Schliesslich stimmten noch beide Kohlenwasserstoffe in ihren specifischen Gewichten und Lichtbrechungsvermögen überein. Besonders diese letztere Eigenschaft fällt durch ihre Anomalie zu der theoretisch, für diesen mit zwei zweifachen Bindungen versehenen Kohlenwasserstoff berechneten Lichtbrechung auf.

In Folge dessen schien es mir angebracht, einige Eigenschaften, besonders die Molekularrefractionen und die spec. Gewichte des Tetramethyläthylens und des Diisopropenyls zu vergleichen.

Tetramethyläthylen.

Das Tetramethyläthylen, das zu diesem Zweck nach dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren hergestellt wurde, siedete zwischen 73°—74°.

Das spec. Gew. betrug:

bei 20° = 0,712,
bei 0° = 0,7280.

Die Lichtbrechungsbestimmung ergab:

$n_D = 1{,}41283$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für C_6H_{12} ⊧:	Gefunden:
29,40	29,40757.

Die durch den Versuch erhaltene Molekularrefraction des Tetramethyläthylens stimmte also mit der theoretisch verlangten vollständig überein — jedoch auch wider Erwarten mit derjenigen des Diisopropenyls.

Dieser Anomalie zu Folge muss angenommen werden, dass im Diisopropenyl eine der Doppelbindungen in potentiellem Zustande vorhanden ist, eine Annahme, die zum Theil durch das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs zu Brom, zum Theil durch seine Eigenschaften bestätigt ist. Was die specifischen Gewichte beider Kohlenwasserstoffe anbelangt, so existirt darin, wie auch in ihren übrigen Eigenschaften, ein zweifellos bedeutender Unterschied. Das spec. Gewicht des Diisopropenyls aus Pinakon beträgt

nach Couturier bei $0^0 = 0{,}7565$,

nach unserer Ermittelung

bei $0^0 = 0{,}7446$
bei $20^0 = 0{,}72723$.

Beim Diisopropenyl, aus Tetramethyläthylendichlorid gewonnen, betrug das spec. Gewicht

$$d\frac{20}{20} = 0{,}7272$$

$$d\frac{20^0}{0^0} = 0{,}7450.$$

Das spec. Gewicht des Tetramethyläthylens betrug nach Pawlow

bei $0^0 = 0{,}7120$,

nach unserer Ermittelung

bei $0^0 = 0{,}7280$
bei $20^0 = 0{,}7120$.

Ausser den oben angeführten Eigenschaften des Diisopropenyls kann noch auf sein Verhalten zu alkoholischer Kalilauge hingewiesen werden, was zur Entscheidung der Frage, ob dieser Kohlenwasserstoff unter diesen Umständen isomerisirt wird, vorgenommen wurde.

Bei dem Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffes mit alkoholischer Kalilauge [1 Th. KHO : 3 Th. $C_2H_5(OH)$] bis auf 150^0 und einer 5stündigen Dauer war ein Theil des Kohlenwasserstoffes polymerisirt, der andere blieb dabei unverändert. Der unverändert zurückgebliebene Theil des Diisopropenyls siedete bei $69{,}5^0$—70^0.

Sein spec. Gewicht ergab:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}72713.$$

Die Lichtbrechungsbestimmung im Pulfrich'schen Apparate (im Natriumlicht) ergab:

$$n_D = 1{,}437716.$$

Molekularrefraction:

Berechnet nach Conrady's Zahlen für C_6H_{10} ⊨²:	Gefunden:
28,93	29,58.

Dieser Versuch zeigt, dass das Diisopropenyl unter obigen Bedingungen sich nicht, wie ich früher annahm, zu Tetramethyläthylen umwandelt; folglich fällt somit eine meiner Annahmen, welche die Möglichkeit einer solchen Umwandlung zuliess, fort. Andererseits stellt dieser Versuch die Annahme Faworsky's[1]) in Betreff der Ueberführung des Diisopropenyls durch alkoholische Kalilauge in einen Aethyläther des Methylisopropenylcarbinols oder Pinakons sehr in Frage und sein Ausspruch „.... das Diisopropenyl Mariuza's müsse einen Mono- oder Diäther geben ....“ wurde durch den Versuch keineswegs bestätigt.

Was das Polymerisationsprodukt anbelangt, welches durch Erwärmen des Diisopropenyls mit alkoholischer Kalilauge gewonnen wird, so erinnern seine Eigenschaften an die des Kautschuks oder an die Polymeren des Styrols. Dasselbe stellt eine lederartige, elastische Masse von beinahe weisser Farbe dar, welche mit Wasserdämpfen nicht übergeht, in Wasser unlöslich, wohl aber in Kohlenwasserstoffen, Aether und Alkohol löslich ist. Die Resultate der Untersuchung dieses Polymerisationsproduktes werden besonders veröffentlicht werden. Von den oben angeführten Eigenschaften des Diisopropenyls wurde sein Verhalten zu Brom eingehender untersucht. In ihren Untersuchungen wiesen Mariuza und Couturier darauf hin, dass das Diisopropenyl ein Tetrabromid liefere, mit anderen Worten, wie ein Kohlenwasserstoff mit zwei zweifachen Bindungen reagire, analog also vielen Kohlen-

[1]) Russ. Journ. Chem. Phys. 19, 145.

wasserstoffen der Divinylreihe, in welche aliphatische und aromatische Radicale eintreten können.

Vor nicht sehr langer Zeit beobachtete man vereinzelte Fälle der Addition von nur zwei Bromatomen zu solchen Kohlenwasserstoffen. Das erste Glied dieser Kohlenwasserstoffreihe, das Butadien(1,3)

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

giebt nach den Untersuchungen von Caventou, Henninger, Prunier, Ciamician, Magnanini, Grimaux, Cloëz und anderen Forschern zwei Tetrabromide von verschiedenen Schmelzpunkten. Nach den Untersuchungen von Griner liefert dieser Kohlenwasserstoff in Chloroformlösung, bei der Bromirung unter starker Abkühlung, zwei Dibromide, ein flüssiges und ein festes, welche durch gegenseitige interessante Umlagerungen in Beziehung stehen. Dasselbe constatirte vor nicht langer Zeit auch Thiele und sprach diesbezüglich eine ganze Reihe theoretischer Erwägungen aus, zu welchen wir später noch zurückkehren werden. Vorläufig möchte ich mit einigen Worten noch die Bromderivate der Divinylreihe berühren.

Das Isopren, dessen Bau gegenwärtig als festgestellt betrachtet werden kann, ist Methyldivinyl

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$$

und liefert nach den Untersuchungen Tilden's, Wallach's, Berkenheim's, Makiewsky's und anderer nur ein flüssiges Tetrabromid. Späterhin machte Berkenheim darauf aufmerksam, dass aus diesem Kohlenwasserstoff zwei flüssige Dibromide gewonnen werden können, die auch bald darauf von Makiewsky[1]) erhalten wurden.

Das zweite Homologe des Divinyls Methyl-1-Butadien-1,3

$$CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$$

liefert beim Bromiren, wie aus den Untersuchungen von Griner[2]) ersichtlich ist, zwei Tetrabromide.

[1]) Makiewsky theilt jetzt mit, dass aus dem Isopren ein Dibrom gebildet wird.

[2]) Ann. Chim. (6) 26, 336.

Nach Fournier[1]) liefert eines der Aethyl-1-Butadiene-1,3 von der Formel

$$CH_3.CH_2—CH=CH—CH=CH_2$$

zwei Tetrabromide, ein festes und ein flüssiges. Das Verhalten des zweiten Aethyl-2-Butadiens-1,3

$$\begin{array}{l} CH_2=CH-CH=CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH_2-CH_3 \end{array}$$

zu Brom, welches von Ipatjew[2]) dargestellt worden ist, bedarf noch der Untersuchung.

Isobutyl-1-Butadien-1,3

$$\begin{array}{l} CH=CH-CH=CH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$$

welches ebenfalls Fournier[3]) dargestellt hat, liefert bloss ein flüssiges Tetrabromid.

Das Verhalten des Hexyl-1-Butadiens-1-3

$$\begin{array}{l} CH=CH-CH=CH_2 \\ \quad | \\ C_6H_{13} \end{array}$$

zu Brom (ebenfalls vom obigen Forscher dargestellt) ist noch unbekannt.

Die zweifach substituirten Derivate des Divinyls liefern verschiedenartige Bromverbindungen. So liefert das Diisopropenyl

$$\begin{array}{l} CH_2=C——C=CH_2 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

wie oben bemerkt, nach Mariuza und Couturier unter gewissen Bedingungen nur ein Tetrabromid, nach meinen Untersuchungen hingegen, ausserdem noch zwei Dibromide, ein festes und ein flüssiges.

Das Dipropenyl,

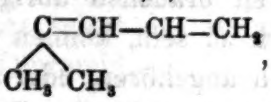
$$\begin{array}{l} CH=CH-CH=CH \\ \quad | \quad\quad\quad | \\ CH_3 \quad\quad\quad CH_3, \end{array}$$

liefert nach den Untersuchungen von Griner[4]) und Schramm[5]) allem Anschein nach zwei Tetrabromide; von diesen schmilzt

[1]) Bull. [3] 15, 402.
[2]) Dies. Journ. (2) 59, 533. [3]) Bull. (3) 13, 883; 15, 401.
[4]) Bull. 50, 513; 51, 83. [5]) Ber. 30, 638.

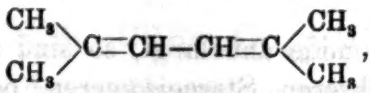
das eine bei 181°—182°, das andere hat jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Das Dimethyl-1-Butadien-1,3,



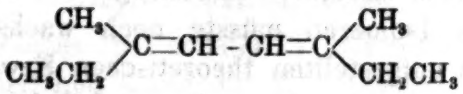
welches von Saytzeff[1]) untersucht worden ist, giebt ein Tetrabromid.

Das Tetramethyl-1,1,4,4-Butadien,



von Przibytek[2]) untersucht, liefert ein flüssiges Tetrabromid.

Das Verhalten des Dimethyl-1,4-Diäthyl-1,4-Butadiens



zu Brom ist unbekannt.

Von den Homologen des Divinyls, welche aromatische Radicale enthalten, liefert z. B. das Diphenyldiäthylen

$$C_6H_5—CH=CH—CH=CH—C_6H_5$$

nach den Untersuchungen von Rebuffat[3]) und Thiele[4]) ein Tetrabromid und anscheinend zwei Dibromide.

Auf diese Art zeigt es sich, dass die Mehrzahl der angeführten Homologen des Divinyls beim Bromiren Tetrabromide[5]) und nur wenige Dibromide liefern. Auf Grund dieser Thatsachen konnte man vom Diisopropenyl die Bildung zweier Dibromide erwarten, was vollständig bestätigt worden ist.

Bezüglich der Tetrabromide selbst ist bekannt, dass sie in den meisten Fällen aus zwei Stereoisomeren bestehen, welche, im Falle sie fest sind, sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden, oder aber dadurch, dass der eine von ihnen fest, der andere flüssig ist. Ferner besitzt eines der Tetrabromide, vor-

---

[1]) Ann. Chem. 185, 157.

[2]) Journal russ. physik.-chem. Ges. 18, 367.

[3]) Ber. 23, 333 R. [4]) Ann. Chem. 306, 197.

[5]) Tetrabromide mit verschiedenen Eigenschaften werden auch aus Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel

$$CH_2=CH(CH_2)_n—CH=CH_2$$

gebildet. [n = 1 und mehr.]

zugsweise das flüssige, meist einen kampherartigen Geruch, der Nase und Augen heftig angreift.

Diese Eigenschaften brauchen übrigens nicht den Tetrabromiden eigenthümlich zu sein, können vielmehr den in ihnen enthaltenen Dibromiden angehören, oder auch mit der mangelhaften Reinheit der Tetrabromide im Zusammenhange stehen, oder endlich durch Anwesenheit in ihnen vielleicht enthaltener Monobromide — Zersetzungsprodukte des Dibromides — hervorgerufen werden.

Was die Dibromide anbelangt, so sind sie allem Anschein nach auch in mehreren Stereoisomeren oder Isomeren bekannt, in letzterem Falle je nachdem, an welche Doppelbindung sich Brom anlagert. Die Menge der von der Theorie vorhergesehenen Isomeren müsste noch wachsen, falls sich die von Thiele aufgestellten theoretischen Erwägungen bestätigen sollten. Nach seiner Vorstellung wird das Brom zu derartigen Verbindungen nicht so, wie wir anzunehmen gewohnt sind, an der doppelten Bindung addirt, sondern wie in Verbindungen conjugirter Systeme mit einer inactiven Doppelbindung, an das Ende der Kette: so z. B. würde die Addition bei den Homologen des Divinyls an den Stellen 1,4 erfolgen. Gegen diese theoretischen Betrachtungen Thiele's sprach sich Michael[1]) in seiner letzten Mittheilung aus, indem er betonte, dass die von Thiele zu seinen Untersuchungen herangezogenen, vereinzelten Fälle gerade aus dem Bereich der Divinylderivate sich eher durch eine einfache, hierbei eintretende Umlagerung erklären liessen.

Dieser Hinweis von Michael ist insofern nicht ohne Bedeutung, als die meisten von Thiele untersuchten Verbindungen bei der Doppelbindung noch ein bewegliches Wasserstoffatom enthielten, welches sowohl auf die Umlagerungen, als auch auf die positiven und negativen Eigenschaften der ungesättigten Moleküle von grossem Einfluss ist. Wie sich aber die mit verschiedenen Radicalen substituirten Divinylderivate zu einer solche Reaction verhalten würden, ist schwer a priori zu sagen.

Daher eignen sich zur Vergleichung der Thiele'schen Erwägungen eher die oben angeführten Repräsentanten der

[1]) Dies. Journ. 60, 467.

Divinylreihe, welche bei einer zweifachen Bindung weniger bewegliche Kohlenwasserstoffradicale aufweisen; zu diesen Verbindungen gehört das Diisopropenyl.

Wenn in der That selbst das Butadien, wie Thiele gezeigt hat, direct ein Dibromid

$$CH_2Br—CH=CH—CH_2Br$$

liefert, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, seine Bildung durch eine Umlagerung des Dibromids

$$CH_2Br—CHBr—CH=CH_2$$

zu erklären, da es durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das Bromsubstitutionsprodukt des Methyl-Allens

$$CH_2Br—CH=C=CH_2$$

übergeht, an welches sich sodann in anderer Richtung Bromwasserstoff addirt, und somit die Verbindung

$$CH_2Br—CH=CH—CH_2Br$$

entsteht. Eine derartige Auslegung bedarf jedoch noch eines experimentellen Beweises, zumal sie mit den bestehenden Gesetzmässigkeiten nicht im Einklang steht. Dass beim Bromiren des Butadiens sich Bromwasserstoff abspalten kann, unterliegt keinem Zweifel, zumal Thiele beim Bromiren diese Beobachtung machte „auch eine geringe Bromwasserstoffentwickelung stets eintritt". Es fragt sich aber, ob der sich beim Bromiren entwickelnde Bromwasserstoff mit dem hierbei entstehenden Monobromid sich verbinden könne und zwar in einer Richtung, wie es die Bildung des Dibromids

$$CH_2Br—CH=CH—CH_2Br$$

verlangt. Eher könnte man hier ein Dibromid des Baues

$$CH_2Br—CH=CBr—CH_3$$

erwarten, wenn nicht Griner darauf hingewiesen hätte, dass sich das flüssige Butadiendibromid

$$CH_2Br—CHBr—CH=CH_2$$

in festes umlagert, dessen Bau durch die Untersuchungen von Griner und Thiele überzeugend erwiesen ist. Was jedoch die Constitution des flüssigen Dibromids anlangt, so erlauben die unzulänglichen Daten keineswegs den Schluss, dass sie der von Griner angegebenen genau entspricht.

Aus dem Obigen ist ersichtlich, dass ich eine Reihe von Fragen zu lösen hatte, die neues Licht auf die Thiele'sche Theorie werfen konnten und die mit der Constitution der von mir erhaltenen Dibromide eng verknüpft sind.

Zur Constitutionsbestimmung des von mir erhaltenen festen Dibromids wurde zunächst seine Oxydation bewerkstelligt und zwar unter denselben Bedingungen, unter denen Thiele das feste Butadiendibromid Griner's oxydirt hatte. Unter diesen Bedingungen verläuft die Oxydation sehr schnell und ist nach Hinzufügung von 15 Grm. einer 5procentigen Kaliumpermanganatlösung auf 15 Grm. Dibromid beendet.

Bei der Destillation der Oxydationsprodukte unter vermindertem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur resultirte 1. ein Destillat und 2. ein Rückstand.

Untersuchung des Destillates.

Das Destillat, hauptsächlich aus Alkohol bestehend, besitzt einen stark ätzenden Geruch, reducirt Fehling'sche Kupferlösung unter Bildung rothen Kupferoxyduls, welches sich bald in Folge Gehaltes eines flüchtigen Bromproduktes schwärzt. Da auf eine Isolirung dieser Verbindung schwer zu rechnen war, so wurde ein Theil der alkoholischen Flüssigkeit nach Henry[1]) mit feuchtem Silberoxyd behandelt. Hierbei verschwindet der ätzende Geruch der Substanz und weicht einem anderen, angenehmen Geruch. Nach einer derartigen Behandlung reagirte die gelöste Substanz mit Fehling'scher Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul. Nachdem ich mich durch diese vorläufigen Untersuchungen überzeugt hatte, dass in der alkoholischen Lösung ein Bromketon vorhanden, andererseits auch zu berücksichtigen war, dass, wenn die Constitution des Isopropenyldibromids der des Butadien-1,3-Dibromids-1,4 ähnlich ist, sich bei der Oxydation auch Bromaceton bilden konnte, so wurde der ganze Rest des Destillates nach Perkin jun.[2]) mit Baryumcarbonat bis zum Verschwinden des ätzenden Geruches auf dem Wasserbade behandelt. Das hierbei gewonnene alkoholische Destillat reducirt Fehling'sche Lösung

[1]) Ber. 5, 966.

[2]) Journ. Chem. Soc. 63, 175.

wie das Acetylcarbinol. Unter den durch die Fehling'sche Lösung erzielten Oxydationsprodukten bemühte ich mich die Milchsäure[1]) zu ermitteln, allein erfolglos. Von den Derivaten des Acetylcarbinols wurde das Oxim nach den Angaben Piloty's[2]) mit folgenden Eigenschaften dargestellt: sein Schmelzpunkt lag bei 70,5°, es löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Folglich befand sich unter den flüchtigen neutralen Oxydationsprodukten das Monobromaceton.

Untersuchung des bei der Destillation des Alkohols verbliebenen Rückstandes.

Der Rückstand nach der Destillation des Alkohols wurde von den Manganoxyden durch Filtration befreit und hierauf mit Aether vollständig erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers unter vermindertem Druck hinterblieb ein ungleichförmiger, krystallinischer Rückstand.

Eine der Substanzen scheidet sich in Form prismatischer Krystalle aus, eine andere aber verbleibt gewöhnlich in der Mutterlauge in Form schuppenförmiger, glänzender Blättchen. Die ersteren Krystalle besitzen folgende Eigenschaften.

Sie lösen sich beim Erwärmen in Wasser, scheiden sich jedoch nach dem Erkalten wieder aus. Ferner lösen sie sich gut in 30proc. Alkohol, absolutem Alkohol und in Chloroform, in Aether dagegen sind sie schwer löslich.

Aus 50proc. Alkohol erhält man theils vollständig durchsichtige, theils matte Krystallnadeln. Sie schmelzen bei 94° und besitzen einen kühlenden Geschmack.

Die Brombestimmung der Krystalle ergab Folgendes:

0,246 Grm. Substanz gaben 0,3367 AgBr.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2Br_2$:	Gefunden:
Br 57,2	58,21 %.

Der Bromüberschuss rührt wahrscheinlich von Spuren nicht oxydirten Dibromids her. Daher ist es möglich, dass der Schmelzpunkt des reinen Glycols etwas von dem oben angeführten abweichen dürfte.

Die zweite krystallinische Substanz, welche in der Mutter-

[1]) Ber. 13, 6. [2]) Ber. 30, 2060.

lauge zurückbleibt und sich in Form von Häutchen oder Blättchen ausscheidet, löst sich leicht in Aether und in 30proc. Alkohol. Diese aus Aether und Petroleumäther umkrystallisirte Substanz schmilzt bei ca. 160°.

Da sie in viel geringerer Menge erhalten wird als die erstere, so konnte sie nicht eingehender untersucht werden.

Auf diese Weise erwiesen sich diese beiden krystallinischen Substanzen als Glycole des Dibromids von noch unbekanntem Bau. Zur Ermittelung der Constitution dieses Dibromglycols, mithin auch des Ausgangsdibromids wurde dasselbe der Oxydation unterworfen und zwar unter denselben Bedingungen, wie bei der Oxydation des Dibromids, jedoch mit dem Unterschiede, dass dieselbe in wässriger Lösung ausgeführt wurde.

Die wässrige Lösung des Dibromglycols wird bei gewöhnlicher Temperatur ungemein schwer oxydirt. Daher oxydirte ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat von obiger Concentration.

Das Oxydationsprodukt, welches einen süsslich brennenden Geruch besass, wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat hatte denselben Geruch und enthielt schwere, zu Boden sinkende ölige Tröpfchen.

Dasselbe wurde den Angaben von R. Scholl und G. Matthaiopoulos[1]) gemäss verarbeitet. Hierbei verlor sich der stark reizende Geruch, während der süssliche blieb.

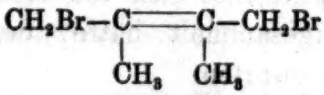
Beim Erwärmen des Produktes auf dem Dampfbade mit Hydroxylamin wurde im Destillate eine schwere, ölige Flüssigkeit, Methylbromid darstellend, gefunden. Von den Rückständen wurde das Oxim des Monobromacetons mit Aether extrahirt; es schmolz bei 37°, genau wie bei den oben angeführten Forschern. Folglich wird das Dibromglycol unter Bildung von Monobromaceton, ähnlich dem Dibromid, selbst oxydirt. Ausser diesem Produkt wird hierbei jedoch noch Methylbromid gebildet, welches bei der Oxydation des Dibromids nicht erhalten oder nicht beobachtet wurde.

Auf Grund dieser Thatsachen ist zu ersehen, dass sich das Dibromid bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anfangs in ein Glycol oder in Glycole verwandelt[2]), deren

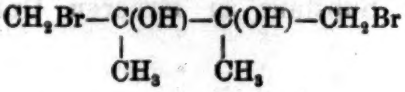
[1]) Ber. 1896, S. 1550.

[2]) Griner erhielt ebenfalls zwei Glycole aus Butadiendibromid.

eins vom Schmelzpunkt 94°, welches bei der weiteren Oxydation unter Bildung von Monobromaceton zerfällt. Da nun aber letzteres in erster Linie durch Vermittelung eines Dibromides



entstehen kann, welches bei der Oxydation ein Glycol



liefert und das seinerseits bei der Hydratation und Oxydation in Monobromaceton

1. $CH_2Br-C(OH)_2-CH_3 + CH_2Br-CH(OH)-CH_3$
2. $CH_2Br-CH(OH)-CH_3 + O = CH_2Br.CO.CH_3$

zerfällt, so lag es nahe, anzunehmen, dass hier eine Addition von Brom am Ende der Kohlenstoffkette des Diisopropenyls stattfindet, wie beim Butadien-1,4.

Auf diese Weise erkennt man, dass sowohl das Lichtbrechungsvermögen des Diisopropenyls, als auch sein Verhalten zu Brom, indem zuerst ein Dibromid entsteht, es wahrscheinlich macht, dass in ihm eine doppelte Bindung im inactiven Zustande vorhanden ist.

Wenn aber eine derartige anormale Addition stattfindet, die möglicher Weise das Resultat noch unerklärter Umlagerung darstellt, so beginnt die gebildete Verbindung in Folge Verringerung der positiven und negativen Eigenschaften der Moleküle schon so zu functioniren, als ob sie ein latente Doppelbindung aufwiese, und liefert als fernere Additionsprodukte solche, die bereits dem Diisopropenyl entsprechen.

Wie oben bereits erwähnt, liefert das Diisopropenyl beim Bromiren ausser festem Dibromid noch ein flüssiges, dessen Natur und Beziehung zum festen Dibromid keineswegs uninteressant sind.

Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass das flüssige Produkt durch Addition von zwei Atomen Brom dasselbe Tetrabromid vom selben Schmelzpunkte 187° liefert, welches auch vom festen Dibromid gebildet wird. Ferner beabsichtigte ich zu erfahren, ob sich dieses flüssige Dibromid, ähnlich dem

flüssigen Butadiendibromid (Griner), bei der Destillation in festes umlagere.

Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge (ca. 10 Grm.) flüssigen Dibromids, welches sich von verschiedenen Versuchen der Bromirung angesammelt hatte, der Destillation unter 12 Mm. Druck unterworfen.

Wider Erwarten trat Zersetzung des Dibromids ein und machte die Substanz zu ferneren Untersuchungen untauglich.

Untersuchung der sauren Oxydationsprodukte des Dibromids und des Glycols.

Sowohl das Dibromid vom Schmelzp. 47°, als auch das aus ihm erhaltene Glycol, Schmelzp. 94°, liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Säuren. Zu ihrer Untersuchung dienten die Rückstände, welche nach Abtrennung der neutralen Oxydationsprodukte erhalten wurden. In diesen Rückständen fanden sich als flüchtige Säuren Essig- und Ameisensäure. Das Silbersalz der flüchtigen Säure des Dibromids, dargestellt mit kohlensaurem Silber, ergab bei der Silberbestimmung Folgendes:

0,0735 Grm. Silbersalz gaben 0,0485 Grm. Ag.

Berechnet für CH_3COAgO:		Gefunden:
Ag	64,67 %	65,98 %.

Der Silbergehalt war ein grösserer, als im essigsauren Silber, was von der Gegenwart der Ameisensäure herrührt. Diese Annahme wird weiter noch dadurch bestätigt, dass 1. bei der Darstellung des Silbersalzes eine starke Silberausscheidung stattfindet, 2. beim Erwärmen der wässrigen Lösung desselben Salzes ebenfalls eine Silberausscheidung beobachtet wurde, und endlich ergab die Silberbestimmung des aus den letzten Mutterlaugen gewonnenen Salzes, welches sich weder am Licht, noch beim Erwärmen zersetzte, folgendes Resultat:

0,470 Grm. des Salzes gaben 0,305 Grm. Ag.

Berechnet für essigsaures Silber:		Gefunden:
Ag	64,65 %	64,89 %.

Dieselben Säuren bilden sich auch bei der Oxydation des Glycols. So liefert das Silbersalz, nach oben genanntem Verfahren hergestellt, bei der Analyse Folgendes:

0,210 Grm. des Salzes gaben 0,135 Grm. Ag.

Berechnet für essigsaures Silber:	Gefunden:
Ag 64,65 %	64,3 %.

Auf jeden Fall muss bemerkt werden, dass die vorhandene Menge der Ameisensäure nicht so gross ist, um sie in Form von Bleisalz abscheiden zu können.

Die Bildung dieser beiden Säuren führe ich auf das Bromaceton zurück und erkläre den Vorgang folgendermaassen.

Das Bromaceton liefert einerseits bei der Hydratation Essigsäure und Methylbromid, andererseits bei der Oxydation und Hydratation schliesslich Ameisensäure und Methylbromid.

Die oben angeführten Thatsachen rechtfertigen genügend eine solche Erklärung.

Zur vollständigen Charakterisirung des Verhaltens alkoholischer Kalilauge zu Tetramethyläthylendichlorid bleibt noch übrig des Aethers zu erwähnen, welcher bei der Entstehung des Diisopropenyls gleichzeitig gebildet wird.

Dem Siedepunkt nach zu urtheilen (136°—146°) ist dieser Aether keine einheitliche Verbindung. Daher war es auch überflüssig, seine physikalischen Eigenschaften festzustellen.

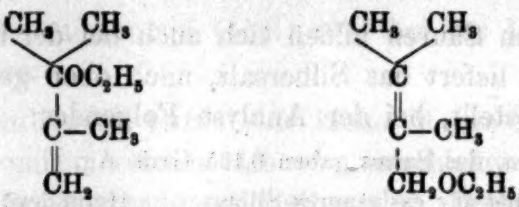
Was seine chemischen Eigenschaften anbelangt, so will vorläufig nur bemerken, dass er bei der Bromaddition ein flüssiges Dibromid liefert.

Mit den Haloidwasserstoffsäuren reagirt er unter Bildung von Di-Haloidverbindungen. So liefert er z. B. mit Chlorwasserstoff ausser festem Dichlorid eine unkrystallisirbare Dichlorverbindung. Der Sauerstoff der Luft und Kaliumpermanganat wirken auf ihn oxydirend ein.

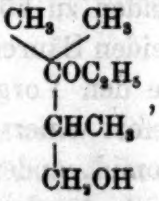
Bei längerem Stehen mit 2proc. Schwefelsäure zersetzt er sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Pinakon, Schmelzp. 44°—45°, Pinakolin und einem Aldehyd.

Auf 170° erwärmt, giebt er Pinakolin und Aldehyd.

Durch sein Verhalten zu Schwefelsäure charakterisirt sich dieser Aether als Gemisch eines primären mit einem tertiären. Diese Eigenheiten des Aethers führen zur Annahme, dass wir es mit folgenden Aethern zu thun haben:



Von ihnen giebt der zweite bei der Hydratation unter Einwirkung der Säure Aldehyd, ist er aber ein tertiärer Aether, so bildet er zuerst bei der Hydratation eine Verbindung



welche durch weitere Umwandlung den Aldehyd giebt.

Diese Thatsache nöthigt uns, eine Untersuchung anderer ähnlicher ungesättigter Aether, wie sie von Ipatjew, Faworsky und anderen erhalten wurden, zu untersuchen. Dieser Theil der Arbeit wird besonders mitgetheilt werden.

Bei der Zusammenfassung aller obengenannten Thatsachen erhellt, dass das Tetramethyläthylendichlorid mit alkoholischer Kalilauge behandelt, Diisopropenyl und einen ungesättigten, nicht näher untersuchten Aether liefert. Das Tetramethyläthylenbromid dagegen liefert, wie wir in der vorangegangenen Abhandlung gesehen haben, ausser diesen beiden Produkten noch Tetramethyläthylen, welches, falls es sich auch aus der Chlorverbindung bilden sollte, doch nur in einer sehr unbedeutenden Menge entsteht. Bevor ich zur Erörterung der von mir beobachteten Reactionen schreite, muss ich mich vorher noch bei der Beurtheilung derjenigen theoretischen Erwägungen aufhalten, die den verschiedenen Forschern zur Aufklärung der Beziehungen der alkoholischen Kalilauge zu den Polyhaloïdverbindungen gedient haben, sodann diejenige Erklärung liefern, die augenblicklich meiner Ansicht nach die grösste Wahrscheinlichkeit besitzt.

Jurjew, 1./14. Juli 1900.

(Schluss folgt.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

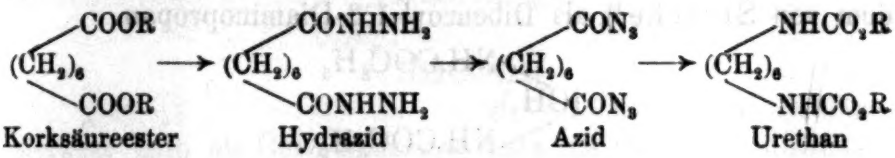
XVII. Abhandlung.

43. Synthese des 1,3-Diaminopropans und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure resp. Korksäure;

von

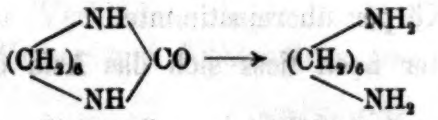
Theodor Curtius und Hans Clemm.[1])

Wir haben die bekannte Reaction von Curtius: in Säuren Carboxyl durch Amid zu ersetzen, angewandt, um aus Korksäure das bislang auf synthetischem Wege noch nicht erhaltene 1,6-Diaminohexan darzustellen:



Korksäureester — Hydrazid — Azid — Urethan

oder:



Harnstoff — 1,6-Diaminohexan.

Garcia[2]) hatte ein Hexamethylendiamin in faulendem Fleisch aufgefunden. Besonderes Interesse bot deshalb die Prüfung auf Uebereinstimmung des also isolirten und des synthetisch dargestellten Ptomaïnes.

Zunächst wurde die Glutarsäure nach der Azidmethode untersucht:

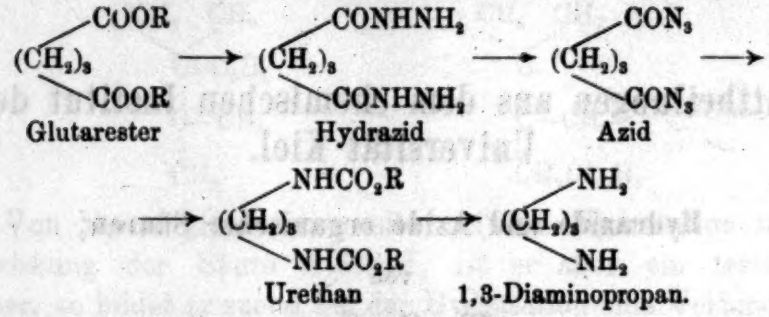
---

[1]) Vergl. H. Clemm: „Ueber die Hydrazide und Azide der Glutar- und Korksäure und über das 1,6-Diaminohexan". Inaug.-Diss. Kiel 1896. Druck von P. Peters. — Curtius und Clemm, Ber. 19, 1127.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, 543 ff.

$$\underset{\text{Glutarester}}{(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup COOR\\ \diagdown COOR\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Hydrazid}}{(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup CONHNH_2\\ \diagdown CONHNH_2\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Azid}}{(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup CON_3\\ \diagdown CON_3\end{matrix}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Urethan}}{(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup NHCO_2R\\ \diagdown NHCO_2R\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{1,3-Diaminopropan.}}{(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}}$$



Das aus ihr zu erhaltende Diamin musste mit dem bekannten 1,3-Diaminopropan identisch sein.

Von der Glutarsäure konnte sowohl das sehr explosive Azid $(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup CON_3\\ \diagdown CON_3\end{matrix}$ in reichlicher Menge dargestellt, als auch letzteres in Trimethylendiäthylurethan $(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup NH.CO_2C_2H_5\\ \diagdown NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$ übergeführt werden.

Durch Hydrolyse dieses Urethans entstand ein Diamin, dessen Dibenzoylverbindung in allen ihren Eigenschaften mit dem von Strache[1]) als Dibenzoyl-1,3-Diaminopropan

$$(CH_2)_3\begin{matrix}\diagup NH.COC_6H_5\\ \diagdown NH.COC_6H_5\end{matrix}$$

beschriebenen Körper übereinstimmte.

Weit leichter noch liess sich das Azid der Korksäure $(CH_2)_6\begin{matrix}\diagup CO.N_3\\ \diagdown CO.N_3\end{matrix}$ darstellen und aus ihm das betreffende Urethan

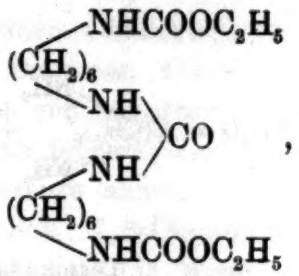
$$(CH_2)_6\begin{matrix}\diagup NHCO_2.R\\ \diagdown NHCO_2.R\end{matrix},$$

oder der zugehörige Harnstoff $(CH_2)_6<\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}>CO$ bereiten.

Neben dem Urethan von obiger Form entsteht noch ein zweites von der Zusammensetzung:

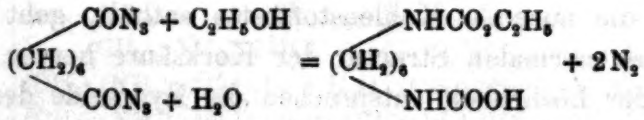
---

[1]) Ber. 21, 2965.

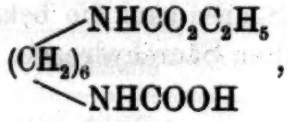


wenn Korksäureazid feucht mit Alkohol gekocht wird. Die Bildung dieses Körpers kommt dadurch zu Stande, dass auf das zweibasische Azid einerseits Alkohol, andererseits Wasser einwirkt.

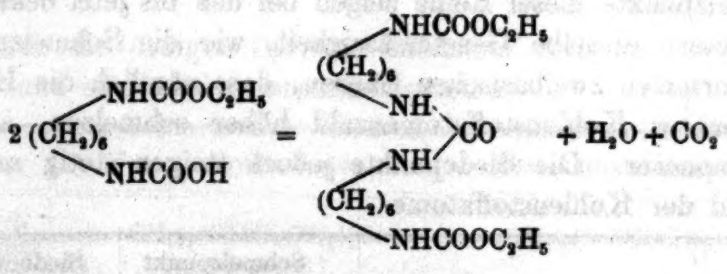
Es entsteht sehr wahrscheinlich zunächst im Sinne der Gleichung:



ein unbeständiger Körper von der Zusammensetzung

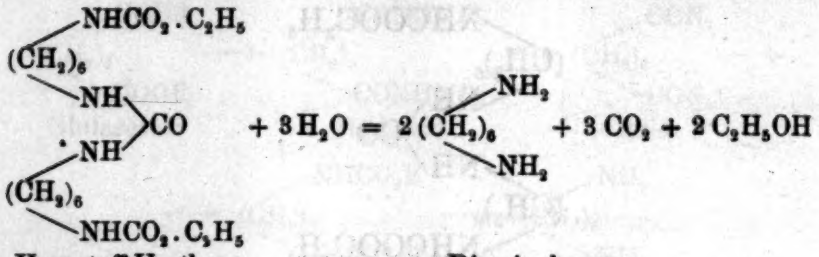


welcher halb als Carbaminsäure, halb als ihr Ester aufzufassen ist. Von dieser Verbindung lagern sich 2 Mol. unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure nach der Gleichung:



zu einem Harnstoff-Urethan zusammen.

Dass die Verbindung diese Constitution besitzt, geht daraus hervor, dass dieselbe bei der Hydrolyse in 2 Mol. Hexamethylendiamin, 3 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Alkohol im Sinne der Gleichung:



Harnstoff-Urethan Diaminohexan

zerfällt.

Hexamethylendiäthylurethan und Hexamethylenharnstoff liefern das Diaminohexan bei der Hydrolyse sehr leicht; besonders verläuft diese Reaction bei dem Urethan, dem wegen seiner leichten, ungefährlichen Gewinnung aus dem Azid der Vorzug gegeben wurde, schon bei längerem Kochen mit Salzsäure ganz glatt. Dass das dargestellte Diaminohexan thatsächlich die normale Kohlenstoffkette enthält, geht aus der bewiesenen normalen Structur der Korksäure hervor.

In der Löslichkeit entsprechen die Hydrazide der Glutar- und Korksäure ihren Säuren, indem ersteres viel leichter löslich ist, als letzteres. Im Allgemeinen zeigen die Hydrazide und Azide der beiden Säuren ganz die bekannten Eigenschaften der bis jetzt dargestellten Säurehydrazide und Azide der Fettreihe.

Hexamethylendiamin erscheint in seinem ganzen Verhalten als typischer Vertreter der homologen Reihe der Diaminbasen mit normaler Kohlenstoffkette; besonders ist seine Aehnlichkeit mit dem Pentamethylendiamin eine sehr weitgehende. Die Schmelzpunkte dieser Reihe zeigen bei den bis jetzt bekannten Vertretern dieselbe Gesetzmässigkeit, wie die Schmelzpunkte der normalen zweibasischen Säuren, dass nämlich die Körper mit paarer Kohlenstoffatomanzahl höher schmelzen, als die mit unpaarer. Die Siedepunkte jedoch steigen stetig mit der Anzahl der Kohlenstoffatome.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Diamid N_2H_4	1,4°	113,5°
Methylendiamin CH_4N_2	unbekannt	unbekannt
Aethylendiamin $C_2H_8N_2$	8,5°	116,5°
Trimethylendiamin $C_3H_{10}N_2$ . . .	flüssig	135°—136°
Tetramethylendiamin $C_4H_{12}N_2$ . . .	27°—28°	158°—160°
Pentamethylendiamin $C_5H_{14}N_2$ . .	flüssig	178°—179°
Hexamethylendiamin $C_6H_{16}N_2$ . . .	42°	196°

In der allgemeinen Charakteristik stimmt Diaminohexan mit den normalen Diaminen überein. Es ist ein farbloser, krystallisirter Körper von ausgesprochenem ammoniakalischem Spermageruch, der an feuchter Luft schwach raucht und stark Wasser und Kohlensäure anzieht. In Aether ist es verhältnissmässig wenig löslich. 1,6-Diaminohexan bildet eine starke zweisäurige Base, die sich mit Mineral- und anderen Säuren, oft unter heftiger Erwärmung zu Salzen verbindet.

Die dargestellten Salze und Doppelsalze sind den entsprechenden des Pentamethylendiamins vollkommen analog zusammengesetzt, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht.

Salze.

	Pentamethylendiamin	Hexamethylendiamin
Bichlorid	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2HCl$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2HCl$
Oxalat	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2C_2O_4H_2 + H_2O$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2C_2O_4H_2 + H_2O$
Pikrat	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2C_6H_2(NO_2)_3OH$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2C_6H_2(NO_2)_3OH$

Doppelsalze.

	Pentamethylendiamin	Hexamethylendiamin
Quecksilberchlorid	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2HCl + 4HgCl_2$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2HCl + 4HgCl_2$
Goldchlorid	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2HCl + AuCl_3 + xH_2O$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2HCl + AuCl_3 + xH_2O$
Platinchlorid	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2HCl + PtCl_4$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2HCl + PtCl_4$

Auch die übrigen Derivate entstehen nach gleichen Methoden und sind analog zusammengesetzt.

	Pentamethylendiamin	Hexamethylendiamin
Diacetylverbindung	$(CH_2)_5(NHCOCH_3)_2$	$(CH_2)_6(NHCOCH_3)_2$
Dibenzoylverbindung	$(CH_2)_5(NHCOC_6H_5)_2$	$(CH_2)_6(NHCOC_6H_5)_2$

Der Schmelzpunkt des Dibenzoyl-(1,6)-Diaminohexans wurde bei 157°—158° gefunden. Garcia[1]) hat aus faulendem

[1]) Z. f. physiol. Ch. 17, 543 ff.

Fleisch das Dibenzoylderivat einer Base isolirt, welches bei 125° schmolz, und dessen Zusammensetzung mit der eines Hexamethylendiamins übereinstimmte. Auch die verschiedenen, von Garcia dargestellten Salze, wie ein Pikrat, ein Platindoppelsalz stimmten nach dem analytischen Befund mit der empirischen Formel eines Hexamethylendiaminderivates überein.

Auf Grund der grossen Differenz zwischen den Schmelzpunkten der beiden Dibenzoylprodukte von 32°—33° muss man annehmen, dass das Hexamethylendiamin Garcia's mit dem unsrigen structurchemisch nicht identisch ist. Denn bei der normalen Structur der Kohlenstoffkette der Korksäure kann nicht der Fall in Betracht kommen, dass hier zwei raumisomere 1,6-Diaminohexane vorliegen, wie dies von H. Günter und J. Tafel[1]) bei dem 2,5-Diaminohexan nachgewiesen wurde. Das Produkt Garcia's ist also wohl ein Stellungsisomeres unserer Base. Zu erwähnen ist die merkwürdige Thatsache, dass bei späteren Arbeiten über die bei der Fäulniss von Fleisch entstehenden Ptomaïne von Gulewitsch[2]), der centnerweise Fleisch verarbeitete, die Garcia'sche Base nicht angetroffen worden ist. Auch in früheren derartigen Arbeiten ist der Körper nicht erwähnt. Uebrigens zeigt die Garcia'sche Base in einigen Beziehungen, so in der Leichtlöslichkeit des Golddoppelsalzes ziemliche Aehnlichkeit mit dem normalen 1,6-Diaminohexan.

Experimentelles.

Derivate der Glutarsäure.

Glutarsäuredihydrazid,

$2^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben bis nahe zum Sieden erhitzt. Dazu lässt man am besten mittelst Tropftrichters 1 Mol. Glutarsäurediäthylester fliessen, in dem Maasse, wie sich der Ester

[1]) Ber. 28, 379.
[2]) Z. f. physiol. Chem. 20, 287 ff.

in dem Hydrazinhydrat und dem bei der Reaction entstehenden Alkohol auflöst. Man kocht so lange, bis noch in der Hitze die Krystallabscheidung beginnt. Das nach dem Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrte Produkt wird in einer Reibschale zerkleinert, abgesaugt und zweimal mit Alkohol und mit Aether gewaschen. Das so gewonnene Produkt ist so gut wie rein. Das Filtrat nebst Waschflüssigkeit wird abgedampft und unter Hinzufügen von etwas Hydrazinhydrat nochmals erwärmt, um den noch unveränderten Ester ebenfalls in Hydrazid überzuführen. Man erhält so leicht 94 procent. Ausbeute an reinem Hydrazid.

0,1077 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1492 Grm. CO_2 und 0,07535 H_2O, entsprechend 0,0407 Grm. C und 0,00837 Grm. H.

0,1091 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 31,5 Ccm. N bei 13° und 777 Mm., entsprechend 0,03807 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_{12}N_4O_2$:			Gefunden:
C_5	= 60 =	37,50 %	37,79 %
H_{12}	= 12 =	7,50 „	7,77 „
N_4	= 56 =	35,00 „	34,89 „
O_2	= 32 =	20,00 „	19,55 „
M	=160	100,00	100,00 %.

Glutarsäuredihydrazid krystallisirt aus wenig verdünntem heissem Alkohol in grossen seideglänzenden Blättern, die bei 176° schmelzen. Es ist leicht löslich in Säuren und Wasser, etwas in Alkohol und Chloroform, kaum in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroïn und Aether. Silberlösung reducirt es schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung bei schwachem Erwärmen. Durch Erhitzen mit concentrirten Säuren wird das Hydrazid wieder in seine Componenten gespalten. Ebenso tritt beim Kochen mit Alkalien Spaltung ein. Leitet man in die concentrirte warme wässrige Lösung des Glutarhydrazides gasförmige Salzsäure ein, so fällt das salzsaure Salz desselben als farbloser Körper aus, der aus wenig Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Salz wurde nicht genauer untersucht.

Dibenzalglutarsäuredihydrazid,

$$(CH_2)_3\begin{cases}CONHN:CHC_6H_5\\CONHN:CHC_6H_5\end{cases}.$$

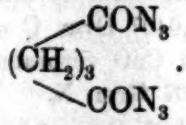
Die wässrige Lösung von 1 Mol. Hydrazid schüttelt man mit reichlich 2 Mol. Benzaldehyd. Das Benzaldehydprodukt

fällt als weisser Körper aus, der aus Alkohol oder bequemer aus Eisessig umkrystallisirt, kleine Nädelchen bildet, welche bei 231°—232° schmelzen. Durch concentrirte Säuren wird die Verbindung in der Kälte, durch verdünnte in der Wärme gespalten; ebenso beim Kochen mit Alkalien.

0,1682 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,4 Ccm. N bei 20° und 760 Mm., entsprechend 0,0279 Grm. N.

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_2$:	Gefunden:
$N_4 = 56 = 16{,}66$	16,59 %

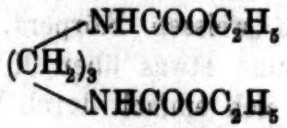
Glutarsäurediazid,



Versuche, Glutarsäurediazid durch Lösen des Hydrazides in verdünnter Essigsäure und Zutropfen von Natriumnitrit darzustellen, waren erfolglos. Am besten überschichtet man die stark abgekühlte Lösung des salzsauren Glutarsäurehydrazids in wenig Wasser mit Aether und lässt durch einen Tropftrichter, der bis beinahe auf den Boden des Gefässes, jedenfalls bis unter den Aether reicht, langsam die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser zufliessen. Die Reaction verläuft so ohne jede Gasentwicklung. Das Azid scheidet sich als wasserhelles Oel aus, das sofort beim Umschütteln vom Aether aufgenommen wird. Man trennt die Flüssigkeiten im Scheidetrichter, schüttelt nochmals mit Aether aus, wäscht die vereinigten ätherischen Auszüge mit sehr verdünnter Sodalösung bis zur alkalischen Reaction und entfernt den Ueberschuss des Alkalis sofort mit Wasser. Die durch Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das Azid als ein wasserhelles, ziemlich leicht bewegliches Oel von stechendem Geruch. Die kleinsten Mengen desselben explodiren beim Erhitzen mit scharfem Knall. In einer Kältemischung von 15° erstarrte das Oel noch nicht. Durch Natronlauge spaltet es unter Rückbildung von glutarsaurem Alkali Stickstoff-Natrium ab, wie durch Kochen geringer Mengen mit Natronlauge und Fällen des aus der angesäuerten Lösung erhaltenen Destillates mit Silbernitratlösung

nachgewiesen wurde. Glutarazid explodirt schon äusserst heftig, wenn es unter Wasser gelinde erwärmt wird.

Trimethylendiäthylurethan,



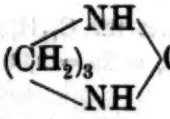
Glutarazid wird in absolutem Alkohol gelöst und langsam auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Stickstoff stürmisch entweicht. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein wasserklares, äusserst zähflüssiges Oel zurück, das bei 290°—300° unter starker Zersetzung überdestillirt. Die Verbindung wurde daher durch Destillation unter stark vermindertem Druck gereinigt.

I. 0,2834 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,3 Ccm N bei 19° und 753 Mm., entsprechend 0,03792 Grm. N.

II. 0,2558 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,5 Ccm. N bei 21° und 755 Mm., entsprechend 0,03335 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{18}N_2O_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
$N_2 = 28 = 12{,}84$	13,36	13,03 %.

Das Urethan erstarrt bei längerem Liegen in einer Kältemischung zu wachsartigen Krystallen, die bei Zimmertemperatur noch nicht schmelzen. Beim Versuch, sie aus Ligroïn umzukrystallisiren, erhält man wieder flüssiges Urethan.

Trimethylenharnstoff,  (?).

Bei einem Versuch, Trimethylenharnstoff durch Zersetzung des Glutarazides mit Wasser darzustellen, der in der Art angestellt wurde, dass aus der ätherischen Lösung des Azides mit Wasser der Aether langsam abdestillirt wurde, trat in dem Moment, in welchem der Aether verdampft war, äusserst heftige Explosion unter Zertrümmerung des Gefässes ein. Nur durch Zersetzung ganz geringer Mengen des Azides mit warmem Wasser wurde ein Körper erhalten, der nach dem Erkalten in tannenzweigähnlichen Krystallen sich ausschied und gegen 250° schmolz. Derselbe stellt wohl den gesuchten

Harnstoff dar. Bei dem Versuche, Trimethylenharnstoff durch Zersetzen des Azides mit Wasser in der Kälte zu erhalten, hinterblieb, nachdem sich der grösste Theil des Azides verflüchtigt hatte, nach dem Verdampfen zur Trockene eine geringe Menge eines weissen Körpers, der sehr leicht in Wasser löslich war und etwas über 90° schmolz, also wohl Glutarsäure war, die sich einfach durch Verseifung des Azides gebildet hatte.

Dibenzoyldiaminopropan, $(CH_2)_3(NHCOC_6H_5)_2$.

Trimethylendiäthylurethan liefert durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr während einiger Stunden auf 100°—110° glatt salzsaures Trimethylendiamin. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich starker Druck. Nach dem Verdampfen des Inhaltes hinterbleibt das salzsaure Salz der Base als fast weisse Krystallmasse. Dasselbe wurde mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge geschüttelt. Der entstandene Niederschlag zeigte nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol die von Strache[1]) für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften und den Schmelzpunkt 147°—148°.

0,1598 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,9 Ccm. N bei 18° und 761 Mm., entsprechend 0,01607 Grm. N.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 9{,}93$	10,06 %.

Derivate der Korksäure.

Korksäuredihydrazid, $(CH_2)_6(CONHNH_2)_2$.

Die von uns als Ausgangsmaterial verwendete Korksäure wurde aus Ricinusöl durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.[2]) Das Verfahren wurde ausser einer unwesentlichen experimentellen Vereinfachung eingehalten. Das später von

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 26, 3089.

C. F. A. Kahlbaum bezogene Präparat zeichnete sich durch besondere Reinheit aus.

Man lässt den unter 42 Mm. Druck constant bei 184° (Thermometer bis ca. 100° im Dampf) siedenden Korksäurediäthylester zu $2^1/_2$ Mol. beinahe siedendem Hydrazinhydrat fliessen, in gleicher Weise, wie bei Darstellung des Glutarsäuredihydrazids angegeben wurde. Die Reaction verläuft hier langsamer und auch weniger vollständig, so dass man die Operation zur Ueberführung des gesammten Esters in Hydrazid 4—5 mal wiederholen muss. Man erhält etwas über 80 % der theoretischen Ausbeute an reinem Korksäurehydrazid. Das nach dem Zerkleinern in einer Reibschale mit Alkohol und Aether gewaschene Produkt wird aus viel verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in grossen, farblosen glänzenden klinobasischen Blättern ausscheidet, welche bei 185°—186° schmelzen.

I. 0,11405 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0847 Grm. H_2O und 0,1998 Grm. CO_2, entsprechend 0,0094 Grm. H und 0,0545 Grm. C.

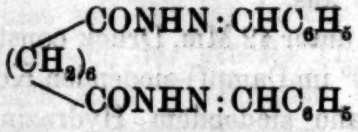
II. 0,2389 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4151 Grm. CO_2 und 0,1908 Grm. H_2O, entsprechend 0,1132 Grm. C und 0,0212 Grm. H.

0,1306 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,2 Ccm. N bei 14° und 767 Mm., entsprechend 0,00358 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
$C_8 = 96$	= 47,53	47,79	47,38 %
$H_{18} = 18$	= 8,91	8,24	8,87 „
$N_4 = 56$	= 27,72	—	27,44 „
$O_2 = 32$	= 15,84	—	16,31 „
202	100,00		100,00 %.

Korksäuredihydrazid ist in Eisessig oder heissem Alkohol löslich, in heissem Wasser bedeutend leichter wie in heissem Alkohol. In Aceton, Aether, kaltem Wasser und Alkohol, in Benzol oder Chloroform ist es wenig löslich, in den beiden letzteren Mitteln etwas mehr, wie in den anderen. Entsprechend der Muttersäure ist es im Algemeinen bedeutend schwieriger löslich, als Glutarhydrazid. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es gespalten, wie das Auftreten von Benzaldazin auf Zusatz von Bittermandelöl bewies. Es reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst bei schwachem Erwärmen.

Dibenzalkorksäuredihydrazid,



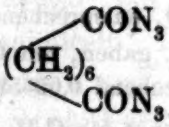
Das Dibenzalkorksäuredihydrazid entsteht in gleicher Weise, wie die entsprechende Glutarsäureverbindung aus der wässerigen Lösung des Hydrazides. Aus Benzol oder besser Eisessig bildet es kleine weisse Nädelchen vom Schmelzp. 197°.

0,18113 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 Ccm. N bei 21° und 760,5 Mm., entsprechend 0,02688 Grm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{26}N_4O_2$:	Gefunden:
$N_4 = 56 = 14{,}81$	14,84 %

Dibenzalkorksäuredihydrazid ist schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, leicht in heissem Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroïn. Durch concentrirte Säuren wird es in der Kälte, durch verdünnte wie durch Alkalien beim Kochen gespalten.

Korksäurediazid,



Korksäurediazid bildet sich leicht beim allmählichen Versetzen der Lösung des Korksäuredihydrazides in verdünnter Essigsäure oder Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung. Bei der Verwendung von Salzsäure muss man mit Eis kühlen. Das Azid fällt als weisser voluminöser Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop aus kleinen Nädelchen besteht. Nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wird es im Vacuum-Exsiccator getrocknet und schmilzt dann bei 25°. Es lässt sich bei einiger Vorsicht aus Aceton und Aether, aus dem es sich in derben Krystallen abscheidet, umkrystallisiren. Jedoch zersetzt sich auch das umkrystallisirte Produkt bei Zimmertemperatur sehr rasch, weswegen man es in einem kühlen Raum im Exsiccator aufbewahren muss.

I. 0,1156 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36,5 Ccm. N bei 20° und 765 Mm., entsprechend 0,04204 Grm. N.

II. 0.0747 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,1 Ccm. N bei 19° und 757 Mm., entsprechend 0,02759 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{12}N_6O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
$N_6 = 84 = 37{,}50$	36,36	36,94 %.

Korkazid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Beim Erhitzen verpufft es mit Knall.

Korksäureamid, $(CH_2)_6(CONH_2)_2$.

Behandelt man Korksäurediazid mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht unter Stickstoffwasserstoffabspaltung Korksäureamid:

$$(CH_2)_6(CON_3)_2 + 4NH_3 = (CH_2)_6(CONH_2)_2 + 2N_3NH_4.$$

Korkazid — Korkamid.

Das Amid fällt als weisser Körper aus und wird zur Entfernung von Stickstoffammonium aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 216°.

0,0544 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7,5 Ccm. N bei 18° und 764 Mm., entsprechend 0,0087 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 16{,}27$	15,99 %.

Hexamethylendicarbaminsäuredianilid,

$(CH_2)_6(NHCONHC_6H_5)_2$.

Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Korksäureazid mit Anilin in ätherischer oder alkoholischer Lösung. Zur Reinigung wird es 3—4 mal aus viel Alkohol umkrystallisirt. Lange, dünne, farblose Prismen, welche bei 220° schmelzen.

I. 0,1327 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3318 Grm. CO_2 und 0,09145 Grm. H_2O, entsprechend 0,0905 Grm. C und 0,01016 Grm. H.

II. 0,1113 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2758 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O, entsprechend 0,0752 Grm. C und 0,0084 Grm. H.

0,1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17 Ccm. N bei 25° und 763 Mm., entsprechend 0,01904 Grm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4O_2$:			Gefunden:	
C_{20}	= 240	= 67,79	68,17	67,56 %
H_{26}	= 26	= 7,36	7,64	7,54 „
N_4	= 56	= 15,82	—	16,16 „
O_2	= 32	= 9,03	—	8,74 „
M	= 354	100,00	—	100,00 %.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wird der Körper in Kohlensäure und die salzsauren Salze des Diaminohexans und Anilins zerlegt:

$$(CH_2)_6(NHCONHC_6H_5)_2 + 2H_2O = (CH_2)_6(NH_2)_2 + 2CO_2 + 2NH_2C_6H_5.$$

Carbaminsäureanilid — Diaminohexan.

Hexamethylendiäthylurethan,

$$(CH_2)_6(NHCOOC_2H_5)_2$$

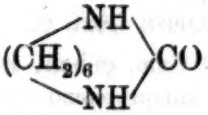
Trocknes Korksäurediazid löst sich beim Erwärmen in Alkohol unter stürmischer Gasentwicklung. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Erkalten erhält man einen festen, weissen Kuchen. Derselbe wird abgepresst, pulverisirt und aus Ligroïn oder einer Mischung von Ligroïn und Benzol umkrystallisirt. Hat man grössere Mengen zu reinigen, so empfiehlt es sich, entweder in heissem Benzol zu lösen, zu filtriren und das Filtrat mit heissem Ligroïn zu versetzen, bis zu dem Punkt, an dem die Flüssigkeit anfängt, sich zu trüben, oder die gepulverte Masse im Drechsel'schen Extractionsapparat mit Ligroïn auszuziehen. Man erhält so das reine Urethan in glänzenden, farblosen, zolllangen Nadeln, welche bei 84° schmelzen.

0,1812 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3689 Grm. CO_2 und 0,1538 Grm. H_2O, entsprechend 0,1006 Grm. C und 0,0171 Grm. H.

0,1426 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,5 Ccm. N bei 16,5° und 766,6 Mm., entsprechend 0,01586 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_4$:			Gefunden:
C_{12}	= 144	= 55,38	55,50 %
H_{24}	= 24	= 9,23	9,48 „
N_2	= 28	= 10,76	11,12 „
O_4	= 64	= 24,63	23,95 „
M	= 260	100,00	100,00 %.

Hexamethylendiäthylurethan ist mit Alkohol fast in jedem Verhältniss mischbar, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, etwas in Aether oder Ligroïn. Es löst sich leicht in Eisessig und Salzsäure, scheidet sich jedoch daraus unverändert wieder aus. In Alkalien und Wasser ist es unlöslich.

Hexamethylenharnstoff, 

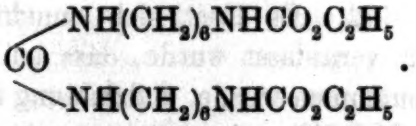
Kocht man Korksäureazid mit Wasser, so verwandelt es sich in eine eigenthümlich zähe blättrige Masse. Während der Reaction findet heftige Stickstoffentwicklung statt. Der entstandene Körper ist sehr wenig löslich in heissem Wasser, Eisessig, Alkohol oder Nitrobenzol und konnte daher nicht umkrystallisirt werden. Er wird durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und schmilzt hierauf ungenau bei 290°. Die Stickstoffbestimmung stimmte indess auf die Formel des Hexamethylenharnstoffs.

0,0915 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16 Ccm. N bei 26° und 763 Mm., entsprechend 0,01782 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_{14}N_2O$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 19{,}71$	19,46 %.

Hexamethylenharnstoff wird im Rohr bei 120° durch Salzsäure in Hexamethylendiamin und Kohlensäure gespalten.

Symmetrischer Dihexamethylendiäthyldiurethanharnstoff,



Kocht man Korksäureazid noch feucht mit absolutem Alkohol, wie solches oft ausgeführt wurde wegen der immerhin bestehenden Explosionsgefahr beim Arbeiten mit vollkommen trocknem Azid, so erhält man nach dem Eindampfen der Lösung einen festen Kuchen, welcher zum grossen Theil aus Urethan, zum kleineren aus einem höher schmelzenden Körper besteht. Das Urethan wird dem gepulvertem Produkt leicht durch Ligroïn entzogen. Der Rückstand bildete nach dem

Umkrystallisiren aus viel Wasser und dann aus verdünntem Alkohol einen farblosen, scharf bei 132° schmelzenden krystallisirten Körper.

I. 0,1872 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,38965 Grm. CO_2 entsprechend 0,10627 Grm. C.

II. 0,1614 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3370 Grm. CO_2, entsprechend 0,0920 Grm. C.

0,1290 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,8 Ccm. N bei 20° und 757,5 Mm., entsprechend 0,01801 Grm. N.

Berechnet für $C_{19}H_{32}N_4O_5$:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{19}	= 228 = 56,71	56,76	57,00 %
N_4	= 56 = 13,93	—	13,96 %

Der Körper ist etwas löslich in heissem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol. Aus heissem Wasser, Benzol und Eisessig, in welchen Mitteln er etwas löslich ist, scheidet er sich eigenthümlich gelatinös aus, durch Wasser wird er aus Eisessig flockig gefällt.

0,5 Grm. wurden mit concentrirter Salzsäure im Rohr 8 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure in Strömen. Das durch Abdampfen gewonnene reine salzsaure Salz wog 0,58 Grm., berechnet auf 2 Mol. salzsaures Diaminohexan 0,62 Grm. Ein Theil des Salzes wurde in die Dibenzoylverbindung übergeführt und zeigte den erwarteten Schmelzp. 158°.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode von Raoult ergab im Mittel einen Werth von 142,6 statt 402. Es lässt sich annehmen, dass dieses Resultat dadurch veranlasst wurde, dass bei der Lösung, die in Eisessig vorgenommen wurde, Salzbildung stattgefunden hat, und zwar mit 2 Mol. Eisessig.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung in 34 Grm. Eisessig.

	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Eisessigs	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung des Gefrierp.
I.	0,1030	0,302	6,06	5,98	0,08
II.	0,2566	0,749	6,06	5,84	0,22
III.	0,5228	1,515	6,06	5,65	0,41

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	Mittel:
$M = \frac{402 + 120}{3} = 174$	147,7	133,8	146,3	142,6

Salzsaures 1,6-Diaminohexan, $(CH_2)_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$, 2HCl.

Salzsaures Diaminohexan erhält man am besten, wenn man reines Hexamethylendiäthylurethan einen Tag lang am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure kocht. Die Reaction ist im offenen Gefäss wie im geschlossenen Rohr vollständig. 18,8 Grm. Urethan gaben 14,3 Grm. salzsaures Salz; berechnet 14,7 Grm. Nach dem Abdampfen erhält man das Chlorhydrat als schwach rosa gefärbte Krystallmasse. Dieselbe wird aus absolutem Alkohol unter Hinzufügung einer Spur Wasser umkrystallisirt. Um zu vermeiden, dass die Lösung mehr Wasser anzieht, lässt man am besten im Exsiccator krystallisiren. Man erhält so das Salz in farblosen Nadeln, welche bei 248° schmelzen. Der Rest wird aus der Mutterlauge durch Aether gefällt und schmilzt 1°—2° niedriger.

0,1572 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,21723 Grm. CO_2 und 0,1366 Grm. H_2O, entsprechend 0,0592 Grm. C und 0,0152 Grm. H.

0,2224 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,9 Ccm. N bei 15° und 764,5 Mm., entsprechend 0,03287 Grm. N.

0,3260 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,49636 Grm. AgCl, entsprechend 0,1227 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_{18}N_2Cl_2$:		Gefunden:
C_6	= 72 = 38,09	37,72 %
H_{18}	= 18 = 9,52	9,86 „
N_2	= 28 = 14,87	14,77 „
Cl_2	= 71 = 37,52	37,63 „
	189 100,00	99,78 %.

Salzsaures 1,6-Diaminohexan ist leicht löslich in Wasser, schwierig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Kaliumwismuthjodid giebt es einen aus rothen Nädelchen bestehenden Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure eine amorphe, bald krystallinisch werdende Fällung.

(1,6)-Diaminohexan, $(CH_2)_6(NH_2)_2$.

Zur Abscheidung der freien Base wird das salzsaure Salz in wenig Wasser im Schütteltrichter gelöst, reichlich mit heissem Chloroform überschichtet und mit festem Kali im Ueberschuss versetzt. Durch Schütteln geht die Base vollständig in das Chloroform über; eine Probe der wässrigen Lösung gab nach dreimaligem Ausschütteln mit Chloroform und Verdünnen mit Wasser mit Benzoylchlorid keinen Niederschlag mehr. Die Lösung der Base in Chloroform wird mit festem Kali getrocknet. Fractionirt man die filtrirte Flüssigkeit bei gewöhnlichem Druck, so geht nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Base theilweise unzersetzt bei 196° über. Die höher siedenden Antheile riechen stark nach Ammoniak. Diaminohexan destillirt unter 20 Mm. Druck bei 100°.

I. 0,1338 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3077 Grm. CO_2 und 0,16875 Grm. H_2O, entsprechend 0,0839 Grm. C und 0,01875 Grm. H.

II. 0,2815 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6403 Grm. CO_2 und 0,3407 Grm. H_2O, entsprechend 0,1746 Grm. C und 0,03784 Grm. H.

Berechnet für $C_6H_{16}N_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
$C_6 = 72 = 62,06$	62,70	62,02 %
$H_{16} = 16 = 13,79$	14,01	13,44 „ .

1,6-Diaminohexan bildet farblose, seideglänzende Krystallblätter, welche bei 42° schmelzen, sich leicht in Wasser und Chloroform, etwas in Aether und Benzol lösen. Aus der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure und Wasser an; erstere so stark, dass man beim Abdampfen ihrer Chloroformlösung auf einem Uhrglas immer das kohlensaure Salz erhält. Die Molekulargewichtsbestimmungen gaben bisher nur annähernde Werthe.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung in 24,2 Grm. Benzol.

Menge der Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung des Gefrierpunktes
0,0728	0,3	2,97	2,86	0,11
0,1433	0,589	2,97	2,75	0,22

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
M = 116	134	131,8

Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann im Anilindampf.

0,0412 Grm. gaben bei 192 Mm. und 182° 61,65 Ccm.

Berechnet:	Gefunden:
M = 116	98,83.

(1,6)-Diaminohexan giebt mit Jodjodkaliumlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, den man aus kaltem Alkohol durch Verdunsten in braunen Nadeln erhält, welche sich rasch zersetzen.

Die von Hrn. Dr. H. Hildebrandt auf gütige Veranlassung von Herrn Dr. Duisburg im Physiologischen Institut der Farbenfabriken in Elberfeld ausgeführte physiologische Untersuchung des 1,6-Diaminohexans ergab Folgendes:

„Die stark hygroskopische Substanz hat die Eigenschaft, Harnsäure zu lösen.

Versuche über ihre Giftigkeit.

1. Kleines Kaninchen (600 Grm.); Injection von 0,2 Grm. subcutan. Nach $2^1/_2$ Stunden Tod unter Krämpfen. Bei der Section zeigt sich die Umgebung der Injectionsstelle stark entzündet und mit Flüssigkeit durchtränkt.

2. Kaninchen (800 Grm.) erhält 0,8 Grm. Substanz in 20 Ccm. Wasser in den Magen mittelst Schlundsonde; keine acuten Erscheinungen. Nächsten Morgen todt; Magen stark hyperämisch, ebenso der obere Theil des Dünndarms. Auch die Nieren zeigen Stauung.

3. Kaninchen (1000 Grm.) erhält 0,5 Grm. innerlich, gelöst in 40 Ccm. Wasser; bleibt gesund, keine abormen Erscheinungen.

4. Hund (7 Kilo) erhält 1 Grm. Substanz in einer Gelatinekapsel in Fleisch eingehüllt. Normales Verhalten. Der 3 Stunden nach der Eingabe gelassene, alkalisch reagirende Harn wird auf die Fähigkeit, Harnsäure zu lösen, geprüft. 20 Ccm. lösen 0,05 Grm. Harnsäure. Es ist daher die Substanz unverändert in den Harn übergegangen. Diese Fähigkeit, bei Gegenwart von Harn noch Harnsäure zu lösen, erinnert an die analoge des Urotropins.

Das Produkt wirkt local schädigend, wenn es in starker Concentration applicirt wird. Die Entzündung reicht beim Kaninchen aus, um den Tod herbeizuführen. Die widerstandsfähige Schleimhaut des Hundemagens verträgt den Reiz anscheinend leichter.

Der Anwendung am Menschen in kleinen Dosen (0,5—1 Grm.) steht nichts im Wege. Die Wirkung dürfte der des Piperazins und Urotropins entsprechen."

Quecksilberchloriddoppelsalz,

$$(CH_2)_6 \begin{matrix} NH_2HCl \\ NH_2HCl \end{matrix}, 4HgCl_2.$$

Fällt man die Lösung der freien Base in Wasser mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung, so fällt die Verbindung als in reinem Wasser völlig unlöslicher Niederschlag aus. In Wasser löst sich der Körper unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure beim Erhitzen leicht auf. Aus dieser Lösung krystallisirt das Doppelsalz in zolllangen, lancettförmigen Blättern. Ueberschüssige Salzsäure verhindert die Krystallisation. Das Salz schmilzt bei 228°—230° unter starker Bräunung.

0,3387 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,7 Ccm. N bei 20° und 764 Mm., entsprechend 0,0077 Grm. N.

Ber. für $C_6H_{18}N_2Cl_2 4HgCl_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 2{,}20$	2,27 %.

Pikrinsaures 1,6-Diaminohexan,

$C_6H_{16}N_2\ 2(C_6H_2(NO_2)_3OH)$.

Neutralisirt man die concentrirte wässrige Lösung der Base mit einer halb gesättigten Lösung von Pikrinsäure, wobei ein kleiner Ueberschuss nichts schadet, so krystallisirt nach schwachem Eindunsten das Pikrat in centimeterlangen, schönen gelben Prismen aus, welche sich etwas über 200° unter Zersetzung bräunen.

0,1266 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,4 Ccm. N bei 21° und 757,5 Mm., entsprechend 0,02428 Grm. N.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_8O_{14}$:	Gefunden:
$N_8 = 112 = 19{,}51$	19,17 %.

Oxalsaures 1,6-Diaminohexan,

$C_6H_{16}N_2\ 2C_2O_4H_2 + H_2O$.

Eine concentrirte ätherische oder alkoholische Lösung von Oxalsäure setzt man zu einer alkoholischen Auflösung der freien Base. Das oxalsaure Salz fällt in weissen Flocken aus. Die Substanz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen.

I. 0,1483 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2092 Grm. CO_2 und 0,0961 Grm. H_2O, entsprechend 0,05705 Grm. C und 0,0107 Grm. H.

0,1782 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,5 Ccm. N bei 23° und 768 Mm., entsprechend 0,0165 Grm. N.

II. 0,1818 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 25° und 762 Mm., entsprechend 0,01644 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{22}N_2O_9$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{10}	= 120	= 38,21	38,46	—
H_{22}	= 22	= 7,01	7,22	—
N_2	= 28	= 8,92	9,27	9,04 %
O_9	= 144	= 45,86	45,05	—
M	= 314	100,00	100,00 %.	

Platindoppelsalz des 1,6-Diaminohexans,

$$(CH_2)_6\begin{matrix}NH_2HCl\\NH_2HCl\end{matrix}, PtCl_4.$$

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Diaminohexans mit reichlich Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz der Base in orangefarbenen glänzenden Blättern aus, die aus viel Wasser in kurzen, zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisiren. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Salz zwischen 222° und 224°.

0,16933 Grm. gaben geglüht 0,06243 Grm. Pt.

0,2066 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1006 Grm. CO_2 und 0,0658 H_2O, entsprechend 0,0274 Grm. C und 0,0073 Grm. H.

Berechnet für $C_6H_{18}N_2PtCl_6$:			Gefunden:
Pt	= 194	= 37,02	36,87 %
C_6	= 72	= 13,74	13,26 „
H_{18}	= 18	= 3,43	3,53 „.

Goldchloriddoppelsalz des 1,6-Diaminohexans,

$$(CH_2)_6\begin{matrix}NH_2HCl\\NH_2HCl\end{matrix}, 2AuCl_3 + xH_2O.$$

Versetzt man die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes der Base mit einer concentrirten Lösung von Goldchlorid, so fällt zunächst kein Niederschlag aus. Lässt man jedoch einige Tage im Exsiccator stehen, so krystallisirt das Goldsalz in langen derben Prismen, die gelb und glänzend

sind. Schon beim Liegen an der Luft werden die Krystalle matt und im Exsiccator verlieren sie alles Wasser.

0,1498 Grm. wasserfreies Salz gaben geglüht 0,07485 Grm. Au.

Berechnet für $C_6H_{18}N_2Au_2Cl_6$:	Gefunden:
$Au_2 = 394 = 49{,}49$	49,62 %.

Diacetyl-1,6-diaminohexan,

$$(CH_2)_6\begin{cases}NHCOCH_3\\NHCOCH_3\end{cases}.$$

Diaminohexan wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen, wobei starke Erwärmung eintritt. Nachdem man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaction ungefähr eine Stunde lang gekocht hat, wird die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid bis 160° abdestillirt. Der Rückstand erstarrt krystallinisch und wird aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet niedliche Nädelchen, die von fast allen Lösungsmitteln, auch von Wasser leicht aufgenommen werden, nicht aber von Ligroïn und Benzol. Die Krystalle schmelzen bei 125° bis 126°.

0,0942 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,7 Ccm. N bei 24° und 759,5 Mm., entsprechend 0,01316 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 14{,}00$	13,97 %.

Dibenzoyl-1,6-diaminohexan,

$$(CH_2)_6\begin{cases}NHCOC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{cases}.$$

Schüttelt man die wässrige Lösung der freien Base oder eines ihrer Salze mit Natronlauge und Benzoylchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach dem Absaugen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt wird. Die Verbindung besteht aus tafelförmigen farblosen Krystallen, welche bei 157°—158° schmelzen.

0,1574 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4274 Grm. CO_2 und 0,1086 Grm. H_2O, entsprechend 0,1166 Grm. C und 0,0121 Grm. H.

0,1668 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,3 Ccm. N bei 14° und 760 Mm., entsprechend 0,01447 Grm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$:		Gefunden:
C_{20} = 240	= 74,07	74,07 %
H_{24} = 24	= 7,40	7,68 „
N_2 = 28	= 8,65	8,67 „
O_2 = 32	= 9,88	9,58 „
M = 324	100,00	100,00 %.

Dibenzoyl-1,6-diaminohexan ist in Aether sehr wenig, etwas in Ligroïn, ziemlich in heissem Chloroform und Aceton löslich, sehr leicht in Alkohol. Durch Erhitzen im Rohr mit concentrirter Salzsäure entsteht Benzoësäure und salzsaures Diaminohexan.

Versuche, um durch Erhitzen von salzsaurem Diaminohexan zu einem Hexamethylenimin zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen; es wird darüber besonders berichtet werden.

Experimentell abgeschlossen, Kiel, im Sommer 1896.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

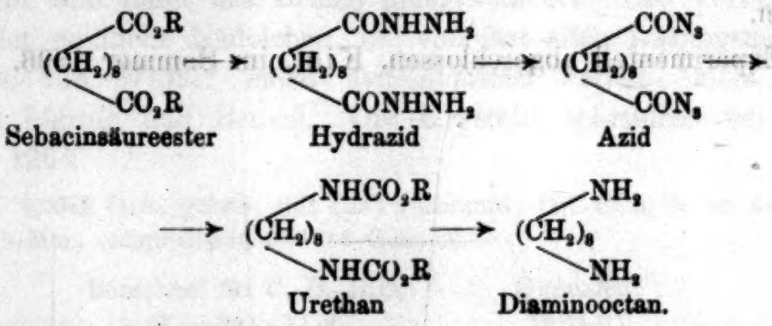
XVIII. Abhandlung.

44. Synthese des 1,8-Diaminooctans aus dem Azid der Sebacinsäure;

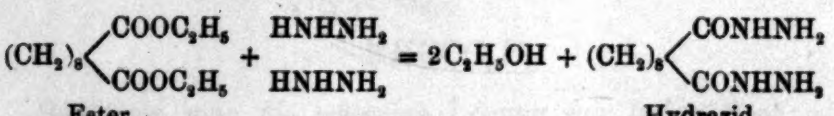
von

Wilhelm Steller.[1])

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Curtius habe ich das Hydrazid und Azid der Sebacinsäure und aus letzterem das 1,8-Diaminooctan dargestellt:

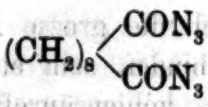


Die mit alkoholischer Salzsäure ausgeführte Esterificirung der Sebacinsäure verlief ziemlich quantitativ. In normalem Verlauf aber weniger leicht, als bei den niederer molekularen Säuren, bildete sich das Hydrazid:



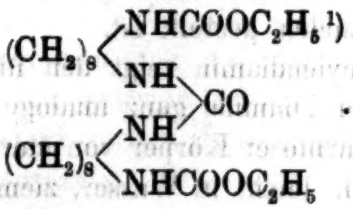
In reichlicher Menge und in kurzer Zeit erfolgt die Bildung des verhältnissmässig sehr beständigen Azids

[1]) Vergl. Wilhelm Steller: „Ueber das Hydrazid und Azid der Sebacinsäure und über das 1,8-Diaminooctan". Inaug.-Diss. Kiel 1897. Druck von A. F. Jensen.

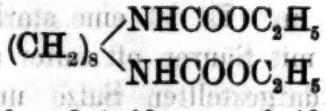


Von dem Azid gelangt man durch Erwärmen mit Wasser leicht zu dem zugehörigen ringförmigen Harnstoff

Ein eigenthümlicher Körper, dessen Analogon auch aus Korksäureazid entsteht und eine Doppelnatur von Urethan und Harnstoff zugleich besitzt, bildet sich, wenn das Azid feucht mit Alkohol gekocht wird. Er hat die Zusammensetzung



Octomethylenurethan



entsteht aus Alkohol und Azid, wenn beide Substanzen absolut wasserfrei sind, sonst ist das Produkt stets durch die oben erwähnte Doppelverbindung verunreinigt. Wegen der ungefährlichen Handhabung des trocknen Sebazinsäureazids war diese Bedingung hier leicht erfüllbar.

Octomethylenurethan, Octomethylenharnstoff und der Urethanharnstoff liefern sämmtlich bei der Hydrolyse Octomethylendiamin, jedoch mit dem Unterschiede, dass das Urethan schon bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure glatt und quantitativ in salzsaures Diamin übergeht, während bei dem Harnstoff und dem Urethanharnstoff die Reaction erst durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr vollständig wird. Aus diesem Grunde wurde das Urethan zum Ausgangsprodukt für die Darstellung des salzsauren Octomethylendiamins gewählt.

Das freie Octomethylendiamin lässt sich aus seinem Chlorhydrat in der üblichen Weise mit Alkali frei machen, doch

[1]) Ueber die Bildung dieses Körpers vergl. dies. J. [2] 62, 191.

wird die Ausbeute durch die grosse Neigung der Base, sich mit Kohlensäure zu verbinden, sehr stark beeinträchtigt, wenn man nicht in möglichst kohlensäurefreier Luft und stets in Gegenwart von festem Alkali arbeitet.

Das so gewonnene Diamin ist identisch mit dem Octomethylendiamin, welches van Breukeleveen[1]) aus dem Amid der Sebacinsäure bereits nach der Hofmann'schen Reaction mittelst Brom und Alkali gewonnen hat.

Dass das Diamin thatsächlich die normale Struktur des 1,8-Diaminooctans besitzt, ergiebt sich aus der normalen Constitution der als Ausgangsmaterial verwandten Sebacinsäure. Diese ergiebt sich aus der Elektrolyse der Adipinsäure, deren normale Structur sicher gestellt ist.

Das Octomethylendiamin zeigt den übrigen Gliedern der Reihe der normalen Diamine ganz analoge Eigenschaften. Es ist wie diese ein farbloser Körper von starkem Spermageruch, stark hygroskopisch, leicht in Wasser, ziemlich in Aether löslich, und zieht in feuchtem Zustande oder in Lösung sehr lebhaft Kohlensäure an. Es ist eine starke zweisäurige Base und verbindet sich mit Säuren oft unter starker Erwärmung.

Die von mir dargestellten Salze und Doppelsalze des Octomethylendiamins sind den entsprechenden des Penta- und Hexamethylendiamins[2]) analog zusammengesetzt.

Salze.

	Dichloride	Pikrate
Pentamethylendiamin	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2HCl$	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2C_6H_2(NO_2)_3OH$
Hexamethylendiamin	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2HCl$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2C_6H_2(NO_2)_3OH$
Octomethylendiamin	$(CH_2)_8(NH_2)_2\,2HCl$	$(CH_2)_8(NH_2)_2\,2C_6H_2(NO_2)_3OH$

Doppelsalze.

	Quecksilberchlorid	Goldchlorid
Pentamethylendiamin	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2HCl + 4HgCl_2$	$(CH_2)_5(NH_2)_2\,2HCl + 2AuCl_3 + xH_2O$
Hexamethylendiamin	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2HCl + 4HgCl_2$	$(CH_2)_6(NH_2)_2\,2HCl + 2AuCl_3 + xH_2O$
Octomethylendiamin	$(CH_2)_8(NH_2)_2\,2HCl + 4HgCl_2$	$(CH_2)_8(NH_2)_2\,2HCl + 2AuCl_3$

[1]) Rec. trav. chim. 13, 34 u. 35. [2]) Dies. Journ. [2] 62, 193.

Anstatt des primären Oxalats habe ich vom Octomethylendiamin das sekundäre dargestellt; dasselbe zeichnet sich durch schöne Krystallisation aus und hat die Zusammensetzung: $(CH_2)_8(NH_2)_2H_2C_2O_4$.

Als charakteristisch und leicht zugänglich erwies sich endlich noch das Cadmiumchloriddoppelsalz.

Zur Charakterisirung der im Laufe der Untersuchung erhaltenen wichtigsten Substanzen wurden von diesen noch folgende Derivate dargestellt: Das Benzal- und Benzoylhydrazid der Sebacinsäure, das Octomethylendimethylurethan, das Octomethylendicarbaminsäuredianilid und das Dibenzoyloctomethylendiamin.

Die Einwirkung von Jod auf das Sebacinsäurehydrazid verläuft eigenthümlicherweise in 2 Phasen. Zuerst bildet sich, wie beim Benzhydrazid, neben Jodwasserstoff freier Stickstoff und sekundäres Hydrazid:

$$\text{I.}\quad (CH_2)_8\begin{matrix}CONHNH_2\\CONHNH_2\end{matrix} + \begin{matrix}J_2\\J_2\end{matrix} = (CH_2)_8\begin{matrix}CONH\\|\\CONH\end{matrix} + 4HJ + N_2.$$

Der Jodwasserstoff spaltet dann das primäre Hydrazid in sekundäres und Hydrazin, nach folgender Gleichung:

$$\text{II.}\quad (CH_2)_8\begin{matrix}CONH\,NH_2\\CONH\,NH_2\end{matrix} + HJ = (CH_2)_8\begin{matrix}CONH\\|\\CONH\end{matrix} + NH_2NH_3J.$$

Die Gesammtreaction lässt sich demnach folgendermaassen veranschaulichen:

$$5(CH_2)_8\begin{matrix}CONHNH_2\\CONHNH_2\end{matrix} + 2J_2 = 5(CH_2)_8\begin{matrix}CONH\\|\\CONH\end{matrix} + N_2 + 4N_2H_5J.$$

Prim. Hydrazid — Sec. Hydrazid.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass in diesem Falle nur ein Zehntel des Gesammtstickstoffs als freier Stickstoff abgespalten wird.

Zur Charakterisirung des Octomethylendiamins als einer normalen diprimären Aminbase untersuchte ich noch die Einwirkung von salpetriger Säure auf dasselbe. Es musste sich hierbei nach normaler Reaction das noch unbekannte diprimäre Octomethylenglycol bilden.

$$(CH_2)_8\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NOOH\\NOOH\end{matrix} = 2N_2 + 2H_2O + (CH_2)_8\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

Diamin — Glycol.

Es resultirte ein grünliches, in Aether leicht lösliches Oel, welches stark nach Octylalkohol roch. Ein Versuch, dasselbe zu benzoyliren, blieb erfolglos.

Eine weitere Charakterisirung des Glycols konnte noch nicht vorgenommen werden.

Versuche, aus Octomethylendiamin durch Erhitzen seines Chlorhydrates zum Octomethylenimin $(CH_2)_8NH$ zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen.

Experimentelles.

Sebacinsäuredihydrazid, $(CH_2)_8\begin{matrix}CONHNH_2\\CONHNH_2\end{matrix}$.

Die verwendete Sebacinsäure wurde durch Verseifen von Ricinusöl mit Natronlauge dargestellt[1]), oder von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

50 Grm. des unter 20 Mm. Druck constant bei 196° siedenden Sebacinsäurediäthylesters wurden in einem Rundkolben mit langem Halse mit 25 Grm. Hydrazinhydrat vom Siedepunkte 118,5° versetzt (1 Mol. Ester auf $2^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat) und 6 Stunden lang gelinde erhitzt. Die alsdann sich abscheidenden glänzenden Blättchen vermehrten sich nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, welcher nach Hinzufügen von etwas Alkohol abgesaugt wurde. Da die Krystalle noch stark nach unverbrauchtem Ester rochen, wusch ich dieselben wiederholt mit Alkohol-Aether-Gemisch aus, bis sich eine Probe in heissem Wasser ohne Trübung löste.

Das gesammte Filtrat wurde in den ursprünglichen Kolben zurückgegossen, die wesentlichsten Alkohol- und Aethermengen durch Abdunsten entfernt, und zu dem Rückstande neues Hydrazinhydrat gefügt. Nach längerem Erhitzen schieden sich neue Mengen von Hydrazid aus, welche sich beim Erkalten wieder zu einem Krystallbrei vermehrten. Das Filtrat von dem wie vorhin ausgewaschenen Hydrazid war noch immer

[1]) Ber. 7, 219.

stark esterhaltig, und wurde daher weiter so lange mit Hydrazinhydrat behandelt, bis sich keine wesentlichen Estermengen mehr nachweisen liessen.

Die Gesammtausbeute an Sebacinsäuredihydrazid betrug 77,5 % der Theorie.

Das Hydrazid krystallisirt aus viel heissem Wasser in schönen glänzenden rhombischen Blättern, welche bei 184° bis 185° schmelzen.

I. 0,1745 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3340 Grm. CO_2 und 0,1514 Grm. H_2O, entsprechend 0,0911 Grm. C und 0,0168 Grm. H.

0,0943 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20 Ccm. N bei 23° und 767 Mm., entsprechend 0,0228 Grm. N.

II. 0,1433 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,8 Ccm. N bei 14° und 747,6 Mm., entsprechend 0,0357 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{22}N_4O_2$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{10}	= 120	= 52,17	52,20	—
H_{22}	= 22	= 9,57	9,64	—
N_4	= 56	= 24,35	24,18	24,91 %.
O_2	= 32	= 13,91	13,98	—
M	= 230	100,00	100,00 %.	

Sebacinsäuredihydrazid ist leicht löslich in heissem Wasser, desgleichen in wässrigem Alkohol und wässrigem Aceton, in Eisessig, verdünnter Essigsäure und in verdünnten Mineralsäuren. Wenig löslich ist es in Chloroform, kaltem absolutem Alkohol, wasserfreiem Aceton und in Benzol; unlöslich in kaltem Wasser und Aether.

Beim Kochen des Hydrazids mit concentrirter Salzsäure tritt theilweise Verseifung ein zu Hydrazinsalz und Sebacinsäure; im Rohr ist die Zersetzung vollständig. Es lässt sich das gebildete Hydrazin mit Benzaldehyd als Benzalazin vom Schmelzp. 93° nachweisen. Das Hydrazid reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

Salzsaures Sebacinsäuredihydrazid,

$$(CH_2)_8\begin{cases}CONHNH_2\\CONHNH_2\end{cases}, 2HCl.$$

Man suspendirt einige Gramm Sebacinsäuredihydrazid in absolutem Alkohol und leitet trocknes Salzsäuregas ein. Beim

Erwärmen erfolgt anfangs klare Lösung, dann scheidet sich das salzsaure Hydrazid als weisses Pulver ab. Man giesst den Alkohol ab und lässt die anhaftende alkoholische Salzsäure im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure abdunsten. Das schliesslich auf Thon gebrachte salzsaure Hydrazid schmilzt über 250° unter Zersetzung.

0,1354 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21 Ccm. N bei 14° und 760 Mm., entsprechend 0,0247 Grm. N.

0,1705 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1640 Grm. AgCl, entsprechend 0,0405 Grm. Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{24}N_4Cl_2O_2$:	Gefunden:
$N_4 = 56 = 18{,}48$	18,24 %
$Cl_2 = 71 = 23{,}43$	23,75 „.

Das salzsaure Sebacinsäuredihydrazid ist unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt es in Rhomben.

Dibenzal-Sebacinsäuredihydrazid.

$$(CH_2)_8\begin{cases}CONHN:CHC_6H_5\\CONHN:CHC_6H_5\end{cases}.$$

Man löst 1 Mol. Hydrazid in Wasser durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure und schüttelt diese Lösung mit reichlich 2 Mol. Benzaldehyd, wobei sich das schneeweisse Benzalprodukt ausscheidet. Es krystallisirt aus heissem, wässrigem Alkohol in schönen, moosartigen Gebilden vom Schmelzpunkte 158°—159°.

0,1651 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19 Ccm. N bei 14° und 759 Mm., entsprechend 0,0223 Grm. N.

Berechnet für $C_{24}H_{30}N_4O_2$:	Gefunden:
$N_4 = 56 = 13{,}78$	13,51 %.

Dibenzalsebacinsäuredihydrazid ist löslich in Alkohol und Eisessig, etwas löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser und Aether. Durch concentrirte Säuren wird es in der Kälte, durch verdünnte und durch Alkalien beim Kochen gespalten.

Tetrabenzoyl-Sebacinsäuredihydrazid,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}CON_2H.(COC_6H_5)_2\\CON_2H.(COC_6H_5)_2\end{matrix}.$$

Diese Verbindung entsteht, wenn man 1 Mol. Sebacinsäuredihydrazid in heissem Wasser löst und die mit Natronlauge versetzte Lösung mit reichlich 4 Mol. Benzoylchlorid schüttelt. Die aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeschiedene Benzoylverbindung wird mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen und aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 250°.

0,1303 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,4 Ccm. N bei 14° und 759 Mm., entsprechend 0,0110 Grm. N.

Berechnet für $C_{38}H_{38}N_4O_6$:	Gefunden:
$N_4 = 56 = 8{,}67$	8,44 %.

Tetrabenzoylsebacinsäurehydrazid ist löslich in Wasser und heissem Eisessig; sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Symmetrisches sekundäres Sebacinsäurehydrazin,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}CONH\\CONH\end{matrix}.$$

3 Grm. primäres Sebacinsäuredihydrazid werden mit wässrigem Alkohol bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, und nach und nach die berechnete Menge alkoholischer Jodlösung zugesetzt (2 Mol. Jod auf 5 Mol. Hydrazid). Man erhält unter kaum merkbarer Stickstoffentwicklung eine schwach gelb gefärbte Lösung, welche nach dem Eindampfen einen Rückstand von gleicher Farbe hinterlässt. Eine Probe desselben giebt in wässriger Suspension beim Schütteln mit Benzaldehyd gelbe Flocken des bei 93° schmelzenden Benzalazins, als Beweis, dass bei der Reaction als Nebenprodukt jodwasserstoffsaures Hydrazin gebildet ist. Um das letztere von dem sekundären Hydrazid zu trennen, schüttelt man den fein gepulverten Abdampfungsrückstand in wässriger Suspension mit Benzaldehyd und entfernt das gebildete Benzalazin, sowie den überschüssigen Aldehyd durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether. Der beim Abfiltriren auf dem Filter zurück-

bleibende unlösliche Rückstand wird aus viel heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Das sekundäre Hydrazin fällt beim Erkalten in farblosen Flocken aus und schmilzt dann bei 142°.

0,1414 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,4 Ccm. N bei 10° und 761 Mm., entsprechend 0,0197 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 14{,}14$	13,93 %.

Sekundäres Sebacinsäurehydrazin ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und in Ligroïn, schwer löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Aceton.

Sebacinsäurediazid, $(CH_2)_8\begin{matrix}CON_3\\CON_3\end{matrix}$.

10 Grm. Sebacinsäuredihydrazid werden in wenig kaltem Wasser suspendirt und durch Zusatz der genau berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst. Die gut gekühlte Lösung wird aus einem Tropftrichter mit der wässrigen Lösung von 6 Grm. Natriumnitrit unter häufigem Umschütteln versetzt (2 Mol. $NaNO_2$ auf 1 Mol. Hydrazid). Die Temperatur steigt hierbei nicht über + 8°. Aus der anfangs getrübten Lösung scheidet sich das Azid als weisse, flockige Masse in wenigen Minuten ab. Dieselbe wird abgesaugt, einige Male mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, auf Thon gebracht und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure 24 Stunden lang getrocknet. Schmelzp. 33°—34°.

Die Ausbeute an trocknem Azid betrug 10 Grm., war also gleich der angewandten Gewichtsmenge Hydrazid, = 91 % der Theorie.

Die Zersetzung des getrockneten Azides geht sehr schnell vor sich, wie die Stickstoffbestimmungen zeigen:

I. 0,1248 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,6 Ccm. N bei 21° und 761 Mm., entsprechend 0,0383 Grm. N.

II. 0,0893 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,4 Ccm. N bei 22° und 751 Mm., entsprechend 0,0273 Grm. N.

III. 0,1043 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,8 Ccm. N bei 13° und 756 Mm., entsprechend 0,0327 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N_6O_2$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
$N_6 = 84 = 33{,}33$	30,70	30,50	31,35 %.

Sebacinsäurediazid ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser. Es verpufft nur schwach in der Flamme.

Octomethylendicarbaminsäuredianilid,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}NHCONHC_6H_5\\NHCONHC_6H_5\end{matrix}.$$

1 Mol. trocknes Sebacinsäurediazid wird in absolutem Alkohol gelöst, mit 2 Mol. Anilin in alkoholischer Lösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es beginnt alsbald unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Ausscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers, welches am besten aus wenig heissem Anilin umkrystallisirt werden kann. Man erhält so dieses Anilid in rechtwinkligen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkte 206°—207°.

0,1463 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,3 Ccm. N bei 12° und 749 Mm., entsprechend 0,0214 Grm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{30}N_4O_2$:	Gefunden:
$N_4 = 56 = 14{,}66$	14,63 %.

Octomethylendicarbaminsäuredianilid ist unlöslich in Alkohol, Aether und allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich ist es in heissem Anilin. — Durch concentrirte Salzsäure wird es im Rohr unter Kohlensäureentwicklung gespalten in die salzsauren Salze des Octomethylendiamins und Anilins.

Man hätte erwarten sollen, dass sich Sebacinsäurediazid dem Anilin gegenüber auch wie ein Säurechlorid verhalten könne, indem es unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff das Anilid der Sebacinsäure bildete im Sinne der Gleichung:

$$(CH_2)_8\begin{matrix}CON_3\\CON_3\end{matrix} + 2NH_2C_6H_5 = (CH_2)_8\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{matrix} + 2N_3H.$$

Azid — Anilid.

Die Reaction nahm jedoch stets den angegebenen Verlauf:

$$(CH_2)_8\begin{matrix}CON_3\\CON_3\end{matrix} + 2NH_2C_6H_5 = (CH_2)_8\begin{matrix}NHCONHC_6H_5\\NHCONHC_6H_5\end{matrix} + 2N_2.$$

Azid — Carbaminsäureanilid.

Octomethylenharnstoff, $(CH_2)_8\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO.$

Octomethylenharnstoff bildet sich aus Sebacinsäurediazid in normaler Weise, wenn man dieses in einem Kölbchen mit Wasser übergiesst und allmählich auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt eine ziemlich lebhafte Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung. Zur Vervollständigung der Reaction kocht man noch 10 Minuten lang, worauf der Octomethylenharnstoff als bläulich-weisses, körniges Pulver auf der Oberfläche schwimmt. Da derselbe in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, so muss man sich zu seiner Reinigung auf mehrmaliges Auswaschen mit Alkohol und Wasser beschränken.

Octomethylenharnstoff zersetzt sich bei 216° unter Bräunung, ohne zu schmelzen. Er löst sich in concentrirter Salzsäure erst nach einigem Kochen, und fällt mit Wasser als weisses Pulver wieder aus.

0,1038 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 Ccm. N bei 24° und 757 Mm., entsprechend 0,0165 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{18}N_2O$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 16,47$	15,90 %.

Symmetrischer Dioctomethylendiäthylurethanharnstoff,

$$\begin{matrix}(CH_2)_8\left\langle\begin{matrix}NHCOOC_2H_5\\NH\end{matrix}\right.\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\rangle CO\\ (CH_2)_8\left\langle\begin{matrix}NH\\NHCOOC_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}.$$

Man übergiesst 3 Grm. feuchtes Sebacinsäurediazid im Kölbchen mit absolutem Alkohol und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Der alsbald in Mengen entweichende Stickstoff ist mit Kohlensäure gemischt.

Die nach beendeter Reaction im Kölbchen eintretende Trübung vermehrt sich beim Erkalten zu einem weissen, flockigen Niederschlage. Man dampft den Alkohol ab und erhält als Rückstand eine weisse, zähe, wachsartige Masse. Dieselbe wird nach dem Zerreiben in ziemlich viel heissem

Ligroïn unter Zusatz von Benzol gelöst. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung erstarrt dieselbe plötzlich zu einer gallertartigen Masse, welche man gut absaugt und auf Thon im Vacuum trocknet.

I. 0,1132 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2498 Grm. CO_2 und 0,1023 Grm. H_2O, entsprechend 0,0681 Grm. C und 0,0114 Grm. H.

0,1345 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 Ccm. N bei 23° und 762 Mm., entsprechend 0,0167 Grm. N.

II. 0,1452 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,8 Ccm. N bei 19° und 751 Mm., entsprechend 0,0179 Grm. N.

Berechnet für $C_{28}H_{46}N_4O_5$:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{28} = 276	= 60,26	60,18	—
H_{46} = 46	= 10,04	10,04	—
N_4 = 56	= 12,22	12,41	12,32 %.
O_5 = 80	= 17,48	17,37	—
M = 458	100,00	100,00 %.	

Der Urethan-Harnstoff schmilzt bei 132°—133°, ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig und kochender concentrirter Salzsäure; schwer löslich in Ligroïn und Chloroform, unlöslich in Wasser.

0,4331 Grm. wurden mit concentrirter Salzsäure im Rohr eingeschlossen und 12 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure. Nach vollendeter Zersetzung ergab der beim Eindampfen erhaltene, gut getrocknete, schwach röthlich gefärbte Rückstand 0,4055 Grm. salzsaures Octomethylendiamin, anstatt 0,4104 Grm. des auf 2 Mol. berechneten Salzes.

Das so erhaltene salzsaure Diamin wurde in die Benzoylverbindung des Octomethylendiamins übergeführt und durch deren Schmelzpunkt identificirt.

Octomethylendiäthylurethan,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}\diagup NHCOOC_2H_5\\ \diagdown NHCOOC_2H_5\end{matrix}.$$

10 Grm. vollständig trocknes Sebacinsäurediazid wurden mit ganz wasserfreiem Aethylalkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Das entweichende Gas rief in Kalkwasser keine Trübung hervor. Nach beendeter Reaction wurde der Alkohol

vorsichtig abgedunstet, weil das Urethan mit den Alkoholdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist; dasselbe blieb als zähflüssige Masse zurück, beim Erkalten zu einem weissen, seifenartigen Kuchen erstarrend. Letzterer wurde zerrieben, und aus wenig heissem Benzol oder aus viel heissem Ligroïn unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisirt. Aus Benzol erhält man das Octomethylendiäthylurethan in federartigen Krystallaggregaten, welche bei 78°—80° schmelzen. Erhalten wurden 98,5 % der Theorie.

0,1632 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3479 Grm. CO_2 und 0,1458 Grm. H_2O, entsprechend 0,0949 Grm. C und 0,0162 Grm. H.

0,1617 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,6 Ccm. N bei 13° und 762 Mm., entsprechend 0,0161 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{28}N_2O_4$:			Gefunden:
C_{14}	= 168	= 58,33	58,15 %
H_{28}	= 28	= 9,72	9,90 „
N_2	= 28	= 9,72	9,99 „
O_4	= 64	= 22,23	21,96 „
M	= 288	100,00	100,00 %.

Octomethylendiäthylurethan ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser und Aether. Aus seiner Lösung in kochender concentrirter Salzsäure scheidet es sich auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

Octomethylendimethylurethan,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}NHCOOCH_3\\NHCOOCH_3\end{matrix}.$$

Dimethylurethan erhält man in analoger Weise wie das Aethylprodukt, indem man trocknes Sebacinsäurediazid mit ganz entwässertem Methylalkohol kocht. Das Dimethylurethan krystallisirt aus wenig heissem Methylalkohol in federartigen Aggregaten vom Schmelzp. 114°—115°.

0,1457 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2944 Grm. CO_2 und 0,1233 Grm. H_2O, entsprechend 0,0803 Grm. C und 0,0137 Grm. H.

0,1403 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,2 Ccm. N bei 13° und 762 Mm., entsprechend 0,0156 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_4$:		Gefunden:
C_{12}	= 144 = 55,38	55,11 %
H_{24}	= 24 = 9,23	9,37 „
N_2	= 28 = 10,77	11,12 „
O_4	= 64 = 24,62	24,40 „
M	= 260 100,00	100,00 %.

Octomethylendimethylurethan ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroïn, Wasser und Aether. Aus seiner Lösung in kochender concentrirter Salzsäure scheidet es sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Salzsaures Octomethylendiamin,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}, 2HCl.$$

Die Darstellung des salzsauren Octomethylendiamins wurde mit Dioctomethylendiäthylurethanharnstoff, Octomethylenharnstoff und Octomethylenurethan ausgeführt.

I. Darstellung aus Dioctomethylendiäthylurethanharnstoff.

15 Grm. Urethanharnstoff wurden 6—8 Stunden lang am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure gekocht. Die bei Beginn des Kochens auf der Oberfläche schwimmende geschmolzene Masse ging nach einiger Zeit in Lösung und zersetzte sich unter Abspaltung von Kohlensäure. Doch war die Zersetzung nach achtstündigem Kochen noch sehr unvollständig, indem sich aus einer Probe der salzsauren Flüssigkeit beim Hinzufügen von Wasser unverändertes Ausgangsprodukt ausschied. Um die Umsetzung vollständig zu machen, wurde das ganze Reactionsgemisch zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Einschmelzrohr mit concentrirter Salzsäure 6 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck, gleichwohl konnte die Hydrolyse erst nach abermals sechsstündigem Erhitzen auf 130° als vollständig gelten. Der Rohrinhalt wurde zur Trockne eingedampft. Das Chlorhydrat löste sich nunmehr leicht in

Wasser, von einer Trübung wurde abfiltrirt und das Filtrat abermals eingedampft. Das so erhaltene salzsaure Salz wurde mit möglichst wenig absolutem Alkohol erwärmt und tropfenweise Wasser zugesetzt, bis in der Wärme eben klare Lösung erfolgte. Beim Erkalten schied sich das Salz in glänzenden Nadeln ab, welche von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und mit absolutem Alkohol nachgewaschen wurden. Schmelzp. 272°—274°.

Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug ca. 14 Grm., war also quantitativ.

II. Darstellung aus Octomethylenharnstoff.

5 Grm. Harnstoff wurden mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Es konnte auch hier als Beweis der begonnenen Zersetzung Kohlensäure nachgewiesen werden. Da jedoch nur ein Theil des Harnstoffs in Lösung gegangen war, während ein anderer Theil als braune harzige Masse auf der Oberfläche schwamm, so wurde auch hier zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure im Rohr eingeschlossen. Erst nach 18stündigem Erhitzen auf 130° blieb der Rohrinhalt auf Zusatz von Wasser klar und konnte nach der angegebenen Methode weiter verarbeitet werden. Im Rohr blieb braunes Harz zurück. Schmelzpunkt 272°—274°. Die Ausbeute war schlecht.

III. Darstellung aus Octomethylendiäthyl- und -dimethylurethan.

Diese gewöhnlichen Urethane werden durch sechsstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure schon vollständig gespalten. Die Ausbeute an salzsaurem Salz ist so gut wie quantitativ. Deshalb wurden zur Darstellung grösserer Mengen von Octomethylendiaminchlorhydrat lediglich diese Urethane verwandt.

0,1668 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2695 Grm. CO_2 und 0,1539 Grm. H_2O, entsprechend 0,0735 Grm. C und 0,0171 Grm. H.

0,1630 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,4 Ccm. N bei 12° und 755 Mm., entsprechend 0,0205 Grm. N.

0,1610 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2118 Grm. AgCl, entsprechend 0,0524 Grm. Cl.

Berechnet für $C_8H_{22}N_2Cl_2$:			Gefunden:
C_8	= 96	= 44,24	44,06 %
H_{22}	= 22	= 10,15	10,26 „
N_2	= 28	= 12,90	12,57 „
Cl_2	= 71	= 32,71	32,54 „
M	= 217	100,00	99,43 %.

Salzsaures Octomethylendiamin[1]) krystallisirt aus Alkohol in kleinen, sternförmig geordneten Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und kann nur aus salzsäurehaltigen Lösungsmitteln unzersetzt umkrystallisirt werden.

Octomethylendiamin[2]), $(CH_2)_8\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$.

20 Grm. salzsaures Octomethylendiamin werden im Schütteltrichter in möglichst wenig Wasser gelöst, ein der Lösung gleiches Volum Chloroform zugesetzt, und überschüssiges festes Stangenkali zugegeben. Man schüttelt mehrmals mit Chloroform kräftig durch, saugt zur Entfernung der Emulsion die gesammte chloroformische Lösung möglichst schnell durch dickes Filtrirpapier, spült mit reinem Chloroform mehrere Mal nach und trocknet von Neuem mit Aetzkali.

Nach 24stündigem Stehen ist die Lösung klar und kann vom Aetzkali abfiltrirt werden. Nachdem der grösste Theil des Chloroforms im Fractionirkolben mit Tropftrichter auf dem Wasserbade verjagt ist, wird der Rest mit freier Flamme fractionirt und bei 225° die Vorlage gewechselt. Bei dieser Temperatur destillirt die reine Base in die mit Kalirohr versehene Vorlage über und erstarrt in derselben zu einer schneeweissen, krystallinischen Masse. Die Operation wird fortgesetzt, bis die Temperatur weiter steigt und die Zersetzung des Restes unter Aufschäumen und Ammoniakentwicklung beginnt. Aus diesem in Zersetzung begriffenen Rückstande kann man durch Destillation bei 20 Mm. und 130°—140° noch einige Gramm ziemlich reiner Base gewinnen, welche sich für die Darstellung der Salze verwenden lässt. Erhalten wurden 10 Grm. reines Diamin, entsprechend 75,5 % der Theorie.

[1]) Rec. trav. chim. a. a. O. [2]) Ebenda.

I. 0,1237 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3050 Grm. CO_2 und 0,1564 Grm. H_2O, entsprechend 0,0832 Grm. C und 0,0174 Grm. H.

II. 0,1681 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4084 Grm. CO_2 und 0,2022 Grm. H_2O, entsprechend 0,1114 Grm. C und 0,0225 Grm. H.

III. 0,1537 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3740 Grm. CO_2 und 0,1881 Grm. H_2O, entsprechend 0,1020 Grm. C und 0,0209 Grm. H.

0,0709 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,6 Ccm. N bei 18° und 777 Mm., entsprechend 0,0140 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{20}N_2$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_8 = 96	= 66,66	67,24	66,26	66,36 %
H_{20} = 20	= 13,89	14,04	13,36	13,60 „
N_2 = 28	= 19,45	—	—	19,76 „
M = 144	100,00			99,72 %.

Das Molekulargewicht des Octomethylendiamins wurde durch die Dampfdichte nach der Methode von Victor Meyer bestimmt. — Als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol. — 0,0443 Grm. der Base verdrängten beim Verdampfen 7,5 Ccm. Luft bei 762 Mm. und 14°.

Gefunden:	Berechnet:
M = 140,8	144.

1,8-Diaminooctan schmilzt bei 50°—51°. Es siedet unter 760 Mm. bei 225°—226°, unter 20 Mm. bei 130°—140°. Die Base zieht in trocknem Zustande keine Kohlensäure an, dagegen sehr begierig, wenn sie feucht ist oder sich in Lösung befindet. Daher trüben sich die letzteren an der Luft sofort durch Abscheidung von kohlensaurem Salz. Octomethylendiamin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol, desgleichen in Ligroïn.

Dibenzoyloctomethylendiamin,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{matrix}.$$

Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man die wässrige Lösung von freiem oder salzsaurem Octomethylendiamin mit Natronlauge und Benzoylchlorid schüttelt. Sie fällt in gelblichweissen Flocken aus und lässt sich nach dem Absaugen und Auswaschen leicht aus heissem wässrigen Alkohol umkrystallisiren. Seideglänzende Fäden, welche sich astartig verzweigen und bei 140° schmelzen.

0,1088 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8 Ccm. N bei 20° und 758 Mm., entsprechend 0,0091 Grm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{28}N_2O_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7{,}95$	8,36 %.

Dibenzoyloctomethylendiamin ist löslich in Alkohol und heissem Eisessig, etwas löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr spaltet es sich in salzsaures Octomethylendiamin und Benzoësäure.

Pikrinsaures Octomethylendiamin, $(CH_2)_8(NH_2)_2$, $2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Man löst Octomethylendiamin in der berechneten Menge einer kalt gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung durch Erwärmen auf. Beim Erkalten krystallisirt das Pikrat in eigenthümlich gekrümmten Fäden, welche sich blattrippenartig aneinander reihen. Schmelzp. 182°—183°.

0,1392 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2033 Grm. CO_2 und 0,0534 Grm. H_2O, entsprechend 0,0554 Grm. C und 0,0059 Grm. H.

0,0798 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,8 Ccm. N bei 16° und 765 Mm., entsprechend 0,0150 Grm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{26}N_8O_{14}$:		Gefunden:
C_{20}	$= 240 = 39{,}87$	39,83 %
H_{26}	$= 26 = 4{,}32$	4,26 „
N_8	$= 112 = 18{,}60$	18,80 „
O_{14}	$= 224 = 37{,}21$	37,17 „
M	$= 602 \quad 100{,}00$	100,00 %.

Octomethylendiamin-Pikrat ist leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heissem, unlöslich in Aether.

Sekundäres oxalsaures Octomethylendiamin, $(CH_2)_8(NH_2)_2$, $C_2O_4H_2$.

Gleiche Moleküle Base und Oxalsäure werden mit verdünntem Alkohol übergossen, erwärmt und durch geringen Wasserzusatz in Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisirt das Oxalat in glänzend weissen Schuppen aus, welche bei 223° schmelzen.

0,0953 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1786 Grm. CO_2 und 0,0787 Grm. H_2O, entsprechend 0,0487 Grm. C und 0,0087 Grm. H.

0,0785 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8 Ccm. N bei 12° und 753 Mm., entsprechend 0,0094 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{22}N_2O_4$:			Gefunden:
C_{10}	= 120	= 51,28	51,15 %
H_{22}	= 22	= 9.40	9,18 „
N_2	= 28	= 11,97	11,97 „
O_4	= 64	= 27,35	27,70 „
M	= 234	100,00	100,00 %.

Dieses Oxalat ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Quecksilberchloriddoppelsalz des Octomethylendiamins,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}, 2HCl + 4HgCl_2.$$

Man löst 0,5 Grm. Octomethylendiamin in Wasser und schüttelt mit kalt gesättigter wässriger Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss. Das sofort ausgeschiedene weisse Produkt löst sich durch Erwärmen und Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure klar auf. Beim Erkalten fällt das Doppelsalz in schönen, schwach rosa gefärbten, farrenartigen Büscheln aus, welche bei 189°—191° unter Bräunung schmelzen.

0,5082 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8,5 Ccm. N bei 14° und 759 Mm., entsprechend 0,0102 Grm. N.

0,1620 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1775 Grm. AgCl, entsprechend 0,0439 Grm. Cl.

Ber. für $C_8H_{22}N_2Cl_{10}Hg_4$:			Gefunden:
N_2	= 28	= 2,15	2,03 %
Cl_{10}	= 355	= 27,29	27,08 „.

Das Quecksilbersalz löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem, sehr leicht in salzsäurehaltigem Wasser.

Goldchloriddoppelsalz des Octomethylendiamins,

$$(CH_2)_8\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}, 2HCl + 2AuCl_3.$$

Man mischt in einem Becherglase die nicht zu verdünnten Lösungen von 2 Mol. Goldchlorid und 1 Mol. salzsaurem Diamin und lässt im Vacuum über Schwefelsäure abdunsten.

Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich an der Oberfläche die goldgelben Nadeln des Chloraurats ab. Dieselben erweisen sich unter dem Mikroskop als rechtwinklige, vierkantige Prismen, welche bei 188°—189° unter Bräunung schmelzen.

0,1790 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0849 Grm. Au.

Berechnet für $C_8H_{22}N_2Cl_8Au_2$:	Gefunden:
$Au_2 = 392 = 47{,}63$	47,43 %.

Cadmiumchloridverbindung des Octomethylendiamins.

Schüttelt man die wässrige Lösung der Base mit einer Cadmiumchloridlösung, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag ab. Derselbe löst sich durch Erwärmen und Zusatz von geringen Spuren Salzsäure auf und scheidet sich beim Erkalten in kleinen weissen Büscheln aus.

Das Cadmiumsalz ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

Octomethylenglycol.

10 Grm. salzsaures Octomethylendiamin wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in Wasser gelöst, und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit ($2^1/_2$ Mol. $NaNO_2$ auf 1 Mol. Diamin) zugesetzt. Beim Erwärmen trat eine kaum merkliche Stickstoffentwicklung ein. Erst auf tropfenweisen Zusatz verdünnter Salzsäure wurde die Reaction beschleunigt, und schliesslich schwamm ein grünliches Oel auf der Oberfläche. Dasselbe liess sich durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von der Mutterlauge trennen. Der ätherische Auszug wurde mit Pottasche getrocknet, abfiltrirt und abgedunstet. Das zurückbleibende, schwach grünlich gefärbte Oel hatte den charakteristischen Geruch des Octylalkohols. Ein Versuch, diese Verbindung mit Benzoylchlorid und Natronlauge in ihren Benzoësäureester überzuführen, lieferte negative Resultate. Dieselbe wurde noch nicht weiter untersucht.

Experimentell abgeschlossen Kiel, im Sommer 1896.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

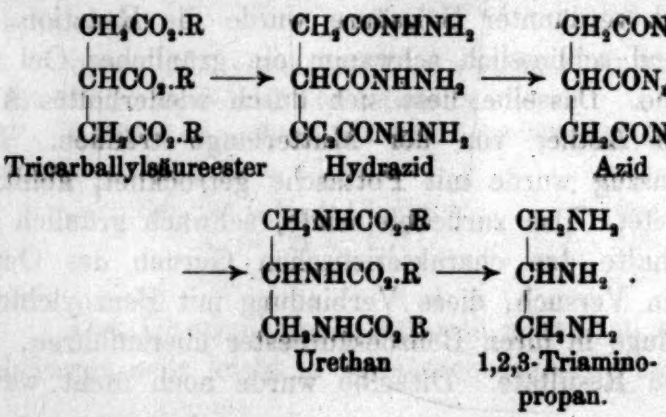
XIX. Abhandlung.

45. Synthese des 1,2,3-Triaminopropans aus Tricarballylsäure;

von

Th. Curtius und A. Hesse.[1])

Wir haben das Hydrazid und Azid der Tricarballylsäure dargestellt, einmal um das Verhalten einer in diesem Sinne noch nicht untersuchten, dreibasischen symmetrischen Säure gegen Hydrazinhydrat zu prüfen, dann aber, um zu dem bisher noch nicht bekannten, einfachsten symmetrischen Triamin der Fettreihe, dem 1,2,3-Triaminopropan zu gelangen. Unsere Absichten wurden durch das Experiment vollkommen erfüllt.



Da die Tricarballylsäure, wie aus ihren zahlreichen Synthesen hervorgeht, zweifellos die ihr zugeschriebene symmetrische Constitution besitzt, so ist das aus ihr erhaltene Amin auch zweifellos das symmetrische Triamin des Propans.

---

[1]) Vgl. August Hesse: „Ueber das 1,2,3-Triaminopropan." Inaug.-Diss. Kiel 1897; Druck von F. Jensen.

Schon früher ist von Gabriel und Michels[1]) versucht worden, Triaminopropan zu erhalten. Sie stellten das Triphtalimidopropan durch Einwirkung von β-Chlortrimethylenphtalimid auf Phtalimidkalium dar und versuchten, dieses durch Säuren zu spalten. Dabei wurde zwar Phtalsäure abgeschieden, das Triamin aber gleichzeitig vollständig unter Salmiakbildung zersetzt. Wir haben gefunden, dass das Triamin gegen starke Mineralsäuren recht beständig ist.

Die Bildung des Tricarballylsäurehydrazides geht äusserst leicht von statten. Tricarballylsäureester setzt sich schon in der Kälte mit Hydrazinhydrat um:

$$\underset{\text{Tricarballylsäureester}}{C_3H_5(COO.C_2H_5)_3} + 3N_2H_4 = \underset{\text{Tricarballylhydrazid.}}{C_3H_5(CONHNH_2)_3} + 3C_2H_5.OH.$$

Tricarballylsäurehydrazid $C_3H_5(CONHNH_2)_3$ zeigt alle Eigenschaften der Hydrazide der einbasischen und zweibasischen Säuren.

So wurde das Benzal- und Oxybenzaltricarballylsäurehydrazin dargestellt:

$$\underset{\text{Benzaltricarballylsäurehydrazin}}{C_3H_5(CONHN:CHC_6H_5)_3} \text{ und } \underset{\text{Oxybenzaltricarballylsäurehydrazin.}}{C_3H_5(CONHN:CHC_6H_4.OH)_3}.$$

Von Salzen mit Säuren wurde das salzsaure und pikrinsaure Salz bereitet:

$$\underset{\text{salzs. Tricarballylsäurehydrazid}}{C_3H_5(CONHNH_2, HCl)_3} \text{ und } \underset{\text{pikrins. Tricarballylsäurehydrazid.}}{C_3H_5(CONHNH_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH)_3}.$$

Auch die Darstellung des Tricarballylazides verläuft ohne Schwierigkeit:

$$\underset{\text{Tricarballylhydrazid}}{C_3H_5(CONHNH_2)_3} + 3NO_2H = \underset{\text{Tricarballylazid.}}{C_3H_5(CON_3)_3} + 6H_2O.$$

Das flüssige Azid ist sehr explosiv.

Durch Kochen mit Alkohol entstand aus dem Tricarballylazid das Urethan, der Propantricarbaminsäureester:

$$\underset{\text{Tricarballylazid}}{C_3H_5(CON_3)_3} + 3C_2H_5OH = \underset{\text{Propantricarbaminsäureester.}}{C_3H_5(NHCOOC_2H_5)_3} + 3N_2.$$

Aus dem aus diesem Urethan durch Zersetzen mit concentrirter Salzsäure erhaltenen salzsauren Salz des Triaminopropans

---

[1]) Ber. 25, 3056.

$C_3H_5(NHCO_2C_2H_5)_3$
Propantricarbaminsäureester

$$+ 3HCl + 3H_2O = C_3H_5(NH_2HCl)_3 + 3C_2H_5OH + 3CO_2$$

salzs. Triaminopropan

wurde mit Kali die freie Base abgeschieden:

$$C_3H_5(NH_2, HCl)_3 + 3KOH = C_3H_5(NH_2)_3 + 3KCl + 3H_2O.$$

salzsaures Salz — Triaminopropan.

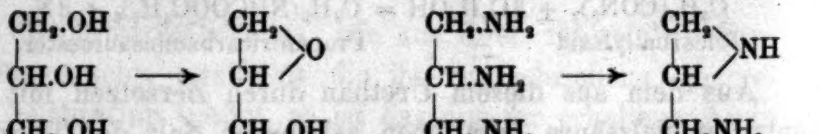
1,2,3-Triaminopropan ist eine farblose Flüssigkeit, dickflüssig wie Glycerin, die in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das spec. Gew. ihres Dampfes ergab die erwartete Molekulargrösse. Sie siedet bei gewöhnlichem Drucke gegen 190° unter partieller Zersetzung, also gegen 100° niedriger als die zugehörige Hydroxylverbindung, das Glycerin.

Die freie Base zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie die Diamine. Sie hat ebenfalls den charakteristischen Spermageruch; sie zieht leicht Wasser und Kohlensäure an und raucht etwas an der Luft. Mit einigen Metallchloriden bildet sie gut krystallisirte Doppelsalze, in ähnlicher Weise wie die Monamine und Diamine, z. B. $C_3H_5(NH_2, HCl)_3, PtCl_4$, das Platindoppelsalz und das Goldsalz $C_3H_5(NH_2,HCl)_3, AuCl_3$.

Von Salzsäure und Pikrinsäure nimmt Triaminopropan 3 Mol. an sich. Es entstehen die Verbindungen:

$C_3H_5(NH_2)_3$, 3HCl und $C_3H_5(NH_2)_3$, $3[C_6H_2(NO_2)_3.OH]$
salzs. Triaminopropan — pikrins. Triaminopropan.

Eine andere Eigenschaft, die für die Diamine charakteristisch ist, scheint auch den Triaminen zuzukommen. Die Diamine spalten leicht Ammoniak ab und bilden Imine. Auch das Triaminopropan gab bei der trocknen Destillation des salzsauren Salzes mit Kali reichlich Ammoniak ab. Vielleicht bildet sich aus dem Propantriamin zunächst ein Körper von der Zusammensetzung $C_3H_5(NH)NH_2$, welcher sich zum Propantriamin verhalten würde, wie Glycidalkohol zum Glycerin.



Glycerin — Glycidalkohol — Triaminopropan — Imidoaminopropan

Es gelang bisher nicht, ein derartiges Iminoamin des Propans zu isoliren.

Das zum Nachweis der Diamine gebräuchliche Benzoylchlorid liefert auch mit Triaminopropan ein Tribenzoylderivat von der Formel $C_3H_5(NHCOC_6H_5)_3$.

Experimentelles.

Tricarballylsäurehydrazid, $C_3H_5\begin{cases}CONHNH_2\\CONHNH_2\\CONHNH_2\end{cases}$.

Aus der käuflichen krystallisirten Citronensäure wurde zunächst Aconitsäure dargestellt, aus welch' letzterer durch Reduktion die Tricarballylsäure gewonnen wurde. Um Aconitsäure zu erhalten, wurden drei bereits bekannte Verfahren angewandt: Erhitzen von Citronensäure[1]), Erhitzen von Citronensäure unter Ueberleiten von Salzsäuregas[2]) und Erwärmen von Citronensäure mit Schwefelsäure.[3]) Von diesen Verfahren lieferte das zuletzt genannte die besten Resultate. Aus der Aconitsäure wurde Tricarballylsäure nach der Methode von Dessaignes[4]) durch Reduktion mit Natriumamalgam hergestellt, und aus letzterer der schon bekannte Triäthylester[5]) bereitet. Grössere Mengen Tricarballylsäure wurden zu weiteren Versuchen aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Zu dem in einem Kolben befindlichen Hydrazinhydrat fügt man den Ester in kleinen Portionen und schüttelt das Gemisch so lange, bis die Flüssigkeit klar ist. Die Reaction geht schon in der Kälte unter geringer Wärmeentwicklung vor sich. Unterstützen kann man dieselbe dadurch, dass man etwas absoluten Alkohol zufügt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Schon in der Wärme beginnt sich das Hydrazid abzuscheiden; die Masse erstarrt zu einem überaus harten Krystallkuchen, der oft nur durch Zertrümmern des Kolbens isolirt werden kann. In einer Reibschale wird der Kolbeninhalt zerkleinert und mit absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt, hierauf abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Das auf einem Thonteller abgepresste und getrocknete Hydrazid wird aus verdünntem Alkohol um-

[1]) Ann. Chem, 178, 153. [2]) Ber. 9, 1751.
[3]) Dies. Journ. [2] 35, 205.
[4]) Ann. Chem. Suppl. 2, 188. [5]) Das. 136, 273.

krystallisirt. Um die richtige Verdünnung des Alkohols mit Wasser zu erreichen, empfiehlt es sich, auf das in einem Kolben befindliche, in absolutem Alkohol suspendirte Hydrazid einen Wasserdampfstrom eben bis zur vollständigen Lösung des Hydrazides einwirken zu lassen. Schon das auf dem Thonteller abgepresste Rohprodukt ist fast rein. Es schmilzt um 191°. Gereinigt und umkrystallisirt, zeigt das Hydrazid den Schmelzpunkt 195°—196°. Aus den Filtraten der ersten Krystallisation wird der Alkohol abdestillirt. Es krystallisiren noch erhebliche Mengen von Hydrazid aus, die dann ebenso behandelt werden, wie beschrieben.

0,1421 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1712 Grm. CO_2 und 0,0864 Grm. H_2O, entsprechend 0,0467 Grm. C und 0,0096 Grm. H.

0,0817 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,7 Cem. N bei 14° und 762 Mm., entsprechend 0,0314 Grm. N.

Berechnet auf $C_6H_{14}N_6O_3$:			Gefunden:
C_6	= 72 =	33,02	32,86 %
H_{14}	= 14 =	6,42	6,76 „
N_6	= 84 =	38,53	38,43 „
O_3	= 48 =	22,03	21,95 „
M	= 218 =	100,00	100,00 %.

Tricarballylsäurehydrazid löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser; beim Erwärmen jedoch steigt die Löslichkeit ganz rapide. In absolutem Alkohol ist es selbst in der Hitze schwer löslich; unlöslich ist es in Aether. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt es schon in der Kälte. Es zeigt wenig Neigung, ausgeprägte Krystallformen zu bilden. Unter dem Mikroskop erscheinen zu Rosetten vereinigte, schwach anisotrope Täfelchen.

Durch Schwefelsäure wird Tricarballylsäurehydrazid schon in der Kälte in seine Componenten gespalten, durch Alkalien erst in der Hitze.

Salzsaures Tricarballylsäurehydrazid,

$$C_3H_5\begin{cases}CONHNH_2.HCl\\CONHNH_2.HCl\\CONHNH_2.HCl\end{cases}.$$

Tricarballylsäurehydrazid wird in möglichst wenig Wasser gelöst. Zu dieser Lösung lässt man concentrirte Salzsäure im Ueberschuss tropfenweise zufliessen. Die Flüssigkeit erwärmt

sich ziemlich stark; man muss gut mit Eis kühlen, um einer Zersetzung des Hydrazides vorzubeugen. Es entsteht zunächst keine Ausscheidung von salzsaurem Salz. Fügt man aber Alkohol, am besten mit etwas Aether gemischt, hinzu, so fängt die Flüssigkeit an sich milchig zu trüben, und auf dem Boden des Gefässes setzt sich ein helles, dickflüssiges Oel ab. Nach mehreren Stunden wird letzteres fest; die überstehende Flüssigkeit ist mit scheeweissen, seideglänzenden Krystallen erfüllt. Die auf der Saugpumpe abfiltrirte Krystallmenge wird mit absolutem Alkohol, hierauf mit Aether ausgewaschen.

Man kann das Salz auch auf folgende Weise darstellen. Das Hydrazid wird in wenig Wasser gelöst und mit Eis gekühlt. In diese Flüssigkeit leitet man unter Verwendung eines Trichters, der nicht ganz die Oberfläche der Hydrazidlösung erreicht, gasförmige Salzsäure, so dass die ganze Flüssigkeitsoberfläche mit dem Gase in Berührung kommt. Bald erstarrt die Lösung zu einer Masse des gewünschten salzsauren Salzes. Die abgesaugte Flüssigkeitsmenge wird mit Alkohol und Aether versetzt, um noch in Lösung befindliches Salz auszufällen.

Das nach beiden Methoden gewonnene salzsaure Tricarballylsäurehydrazid ist ganz rein und braucht für die Weiterverarbeitung nicht umkrystallisirt zu werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Seine Löslichkeit in Wasser ist eine ausserordentliche. Unlöslich ist es in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung.

0,2100 Grm. gaben, in NO_3H-haltigem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2718 Grm. AgCl, entsprechend 0,0675 Grm. Cl.

0,0791 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,8 Ccm. N bei 13° und 763,5 Mm., entsprechend 0,0199 Grm. N.

Berechnet auf $C_6H_{17}N_6O_3Cl_3$:		Gefunden:
Cl_3	= 106,5 = 32,51	32,14 %
N_6	= 84 = 25,67	25,16 „.

Pikrinsaures Tricarballylsäurehydrazid,

$$(C_3H_5\begin{cases}CONHNH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH\\CONHNH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH\\CONHNH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH\end{cases}.$$

In kaltem Wasser gelöstes Hydrazid wird mit einer wässrigen Lösung von 3 Mol. Pikrinsäure versetzt. Die zu-

nächst auftretende Trübung der Flüssigkeit wird abfiltrirt. Das pikrinsaure Salz scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in optisch zweiaxigen, gelben Täfelchen aus. Es schmilzt, ohne sich zu zersetzen, bei 173°. Auf höhere Temperatur erhitzt, explodirt es. Pikrinsaures Tricarballylsäurehydrazid ist löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz bei mehreren Versuchen im Verbrennungsrohr plötzlich, nachdem es schon geschmolzen war, verpuffte.

0,1441 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,7 Ccm. N bei 20° und 759 Mm., entsprechend 0,0339 Grm. N.

Berechnet auf $C_{24}H_{23}N_{15}O_{21}$:	Gefunden:
$N_{15} = 210 = 23{,}20$	23,53 %.

Benzaltricarballylsäurehydrazin,

$$C_3H_5\begin{cases}CONHN:CHC_6H_5\\CONHN:CHC_6H_5\\CONHN:CHC_6H_5\end{cases}.$$

Man löst Tricarballylsäurehydrazid in einem Kolben in viel Wasser, fügt die berechnete Menge Benzaldehyd hinzu und schüttelt anhaltend durch. Das Produkt scheidet sich alsbald als weisse flockige Masse ab. Der abfiltrirte, weisse Körper lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und erscheint in mikroskopisch kleinen Prismen, welche anisotrop sind und bei 218° schmelzen.

In Wasser ist die Verbindung unlöslich, löslich in Alkohol.

0,1312 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3223 Grm. CO_2 und 0,0603 Grm. H_2O, entsprechend 0,0879 Grm. C und 0,0067 Grm. H.

0,1060 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,5 Ccm. N bei 26° und 758 Mm., entsprechend 0,0182 Grm. N.

Berechnet auf $C_{27}H_{26}N_6O_3$:		Gefunden:
C_{27}	= 324 = 67,22	66,99 %
H_{26}	= 26 = 5,39	5,11 „
N_6	= 84 = 17,43	17,23 „
O_3	= 48 = 9,96	10,67 „
M	= 482 = 100,00	100,00 %.

o-Oxybenzaltricarballylsäurehydrazin,

$$C_3H_5\begin{cases}CONHN:CHC_6H_4OH\\CONHN:CHC_6H_4OH\\CONHN:CHC_6H_4OH\end{cases}.$$

Die wässrige Lösung des Hydrazids wird mit Salicylaldehyd durchgeschüttelt, und der ausgeschiedene weisse Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auch dieser Körper fällt in mikrokrystallinen Flocken aus. Er ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und schmilzt bei 205° bis 206°.

0,1106 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 Ccm. N bei 14° und 759 Mm., entsprechend 0,0173 N.

Berechnet auf $C_{27}H_{26}N_6O_6$:	Gefunden:
$N_6 = 84 = 15{,}85$	15,72 %.

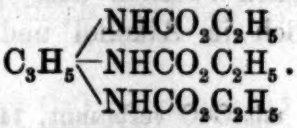
Tricarballylsäureazid,

$$C_3H_5\begin{cases}CON_3\\CON_3\\CON_3\end{cases}.$$

Je 15 Grm. salzsaures Tricarballylsäurehydrazid werden in wenig Wasser gelöst und mit viel Aether überschichtet. Die mit Eis gekühlten Flüssigkeitsschichten versetzt man durch einen Rührer in möglichst heftige Bewegung und lässt langsam die berechnete Menge Natriumnitrit zutropfen, wobei man zweckmässig die Nitritlösung auf den Rührer fliessen lässt. Bei jedem Tropfen scheidet sich das Azid als helles Oel ab, welches in die Höhe steigt und vom Aether leicht aufgenommen wird. Nachdem alles Nitrit verbraucht ist, hebt man die ätherische Schicht von der wässrigen ab und schüttelt letztere noch zweimal mit Aether aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden dann im Scheidetrichter vorsichtig bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Sodalösung durchgeschüttelt. Schliesslich wird die Aetherlösung mit Wasser noch zweimal gewaschen und über Chlorcalcium einen Tag lang getrocknet. Die getrocknete Lösung hinterlässt beim Abblasen des Aethers auf dem Uhrglase das Azid als helles explosives Oel von angreifendem Geruch, das bei 0° sehr zähflüssig wird, jedoch noch nicht erstarrt.

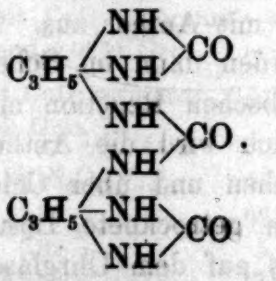
Tricarballylazid ist in Wasser unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Von letzterem wird es schon in der Kälte unter Umlagerung langsam zersetzt. Durch Erwärmen mit verdünntem alkoholischem Alkali tritt leicht Verseifung ein. Die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit scheidet Stickstoffsilber auf Zusatz von Silbernitrat aus.

Glyceryltriäthylurethan,



Die trockne ätherische Lösung des Azids wird mit dem gleichen Volumen völlig trocknen, absoluten Alkohols, den man über entwässertem Kupfersulfat destillirt hat, gemischt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach zweistündigem Erhitzen ist die Gasentwicklung beendet. Man destillirt den Aether und die Hauptmenge des Alkohols ab. Es hinterbleibt ein zähflüssiger Rückstand, der nach mehreren Stunden zu einer wachsähnlichen, farblosen Masse erstarrt. Dieselbe kann abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt werden. Auch aus Benzol lässt sich das Urethan umkrystallisiren. Man löst es in Benzol und fügt Ligroïn tropfenweise bis zur Trübung der Flüssigkeit hinzu. Das sich ausscheidende Urethan zeigt keine deutlich ausgebildeten Krystalle. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroïn und schmilzt bei 91°—92°. Die Substanz ist noch nicht im reinen Zustande analysirt worden.

Diglycerylharnstoff,



Zur Darstellung des Harnstoffes erwärmt man sehr vorsichtig die ätherische Lösung des Azides mit Wasser auf dem

Wasserbade. Die Umsetzung geht hier in Folge der Unlöslichkeit des Azides in Wasser nicht so schnell von statten, wie bei der Einwirkung von Alkohol. Noch nach längerem Kochen ist unverändertes Azid in der ätherischen Schicht nachweisbar. Nach mehrstündigem Kochen wird der Aether abdestillirt und der wässrige Rückstand langsam fast bis zur Trockne verdampft; die Temperatur des Wasserbades darf nicht mehr als 40°—50° betragen, da sich sonst der Harnstoff unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Es hinterbleibt eine syrupartige Masse, aus der durch Alkohol eine weisse krystallinische Substanz ausfällt, welche auf Grund nachstehender Zersetzungserscheinungen als Diglycerylharnstoff zu betrachten ist. Der Körper konnte noch nicht im reinen Zustande analysirt werden.

Diglycerylharnstoff entwickelt schon beim Kochen mit Wasser, leichter mit Säuren Kohlensäure. Die anfangs neutral reagirende wässrige Flüssigkeit färbt sich während des Kochens gelbbraun, zeigt stark alkalische Reaction und den Geruch des Triaminopropans.

Salzsaures Triaminopropan,

$$C_3H_5\begin{cases}NH_2,\ HCl\\NH_2,\ HCl\\NH_2,\ HCl\end{cases} + H_2O.$$

Das umkrystallisirte Urethan wird anhaltend am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Es entweicht Kohlensäure. Die Beendigung der Reaction ist schwierig zu erkennen; jedenfalls genügt es aber, einen Tag lang zu erhitzen. Von Zeit zu Zeit fügt man etwas starke Salzsäure hinzu. Die Lösung wird auf dem Wasserbade in einer Krystallisirschale eingeengt. Nach dem langsamen Erkalten erscheint das Chlorhydrat in derben, treppenförmig übereinander geschichteten, farblosen Tafeln. Die zerstossene Krystallmasse wird abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Mutterlauge wird noch weiter eingedampft und man erhält aus derselben wiederum eine reichliche Menge Salz. Diese Operation wird noch öfter wiederholt, bis schliesslich eine

dunkelbraune Masse zurückbleibt, aus der keine reinen Krystalle mehr erhalten werden können.

Das so gewonnene Chlorhydrat besitzt keinen festen Schmelzpunkt. Bei 100° sintert es zusammen, fängt aber erst gegen 240° unter Zersetzung an zu schmelzen. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser. Nach dem Trocknen bei 100° fängt es erst bei 220° an zu sintern und schmilzt gegen 250° unter Gasentwicklung. Beim weiteren Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von Chlorammonium und Kohle. Auf 100° erhitzt, verliert das Triaminopropanchlorhydrat sein Krystallwasser, ebenso bei wochenlangem Stehen über Kali. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether oder Chloroform.

0,2784 Grm. ergaben durch Trocknen bei 100° 0,0238 Grm. Gewichtsverlust.

Berechnet auf H_2O:	Gefunden:
$H_2O = 18 = 8{,}31$	8,55 %.

Analyse des krystallwasserhaltigen Salzes.

I. 0,1532 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0917 Grm. CO_2, entsprechend 0,0250 Grm. C und 0,1035 Grm. H_2O, entspr. 0,0115 Grm. H.

0,1769 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,2 Ccm. N bei 10° und 752 Mm., entsprechend 0,0346 Grm. N.

0,0687 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1377 Grm. AgCl, entsprechend 0,03406 Grm. Cl.

II. 0,1198 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21 Ccm. N bei 13° und 742 Mm., entsprechend 0,0242 Grm. N.

Berechnet auf $C_3H_{16}N_3Cl_3O$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_3	= 36	= 16,62	16,32	—
H_{16}	= 16	= 7,39	7,50	—
N_3	= 42	= 19,41	19,56	20,19 %
Cl_3	= 106,5	= 49,19	49,58	—
O	= 16	= 7,39	7,04	—
M	= 216,5	= 100,00	100,00	—

Analyse des wasserfreien Salzes.

0,2295 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 41,6 Ccm. N bei 12° und 752 Mm., entsprechend 0,0488 Grm. N.

Berechnet auf $C_3H_{14}N_3Cl_3$:	Gefunden:
$N_3 = 42 = 21{,}15$	21,16 %.

Triaminopropan, $C_3H_5\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$.

5,2 Grm. salzsaures Salz wurden in einem kleinen Kölbchen mit 7 Grm. ganz reinem Kalihydrat und mit 2 Grm. Wasser versetzt. Auch ohne dass man weiter Wasser zufügt, zerfliesst die Masse beim Durchschütteln. Es tritt starke Erwärmung ein. Man schüttelt dieses Reactionsgemisch, nachdem das Kali zerflossen ist, ungefähr 15 mal mit kleinen Portionen Chloroform unter vorübergehendem Erwärmen des Kölbchens auf dem Wasserbade aus. Die freie Base geht nicht sehr leicht in das Chloroform über; deswegen nehme man beim Zersetzen des salzsauren Salzes höchstens die angegebene Menge Wasser, in welch' letzterem die Base äusserst leicht löslich ist. Die vereinigten Chloroformauszüge trocknet man 2 Tage lang mit reinem Kali. Die filtrirte Lösung bringt man in ein kleines Fractionskölbchen und dunstet das Chloroform bei vermindertem Druck vorsichtig unter Zusatz von Siedesteinchen ab, indem man, namentlich wenn die Hauptmenge des Lösungsmittels verdampft ist, mit etwas warmem Wasser den Kolben umgiebt. Schliesslich wurde aus dem Metallbade die als gelblich gefärbtes Oel zurückbleibende Base fractionirt.

Unter 9 Mm. Druck ging das Triamin bei 92°—93° als farbloses, dem Glycerin ähnliches Oel unzersetzt über. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper gegen 190° unter partieller Zersetzung. Aus der Luft zieht die Base Kohlensäure und Wasser an. Auf Zusatz von Salzsäure entstand aus der so erhaltenen Base in berechneter Menge das beschriebene salzsaure Triaminopropan mit allen charakteristischen Eigenschaften. Ebenso wurde ein Theil der freien Base in die Benzoylverbindung übergeführt, die denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das weiter unten beschriebene, aus dem Chlorhydrat gewonnene Produkt.

0,1832 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2725 Grm. CO_2 und 0,2083 Grm. H_2O, entsprechend 0,0743 Grm. C und 0,0231 Grm. H.

0,1104 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 43,7 Ccm. N bei 14° und 761,4 Mm., entsprechend 0,0515 Grm. N.

Berechnet für $C_3H_{11}N_3$:		Gefunden:
C_3	= 36 = 40,46	40,55 %
H_{11}	= 11 = 12,35	12,60 „
N_3	= 42 = 47,19	46,66 „
M	= 89 = 100,00	99,81 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Hofmann'schen Methode im Anilindampf ausgeführt.

Als Molekulargewicht wurde	
berechnet:	gefunden:
M = 89	84,3.

Golddoppelsalz des Triaminopropans,

$$C_3H_5\begin{cases}NH_2, HCl\\ NH_2, HCl, AuCl_3.\\ NH_2, HCl\end{cases}$$

Fügt man zu salzsaurem Triaminpropan Goldchlorid, so entsteht aus der ganz concentrirten Lösung das Goldsalz in kurzen, prismatischen, glänzend gelben Krystallen, die bei 210°—212° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Vorher bräunt sich das Salz etwas. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich.

0,1490 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0581 Grm. Au.

Berechnet auf $C_3H_{14}N_3Cl_6Au$:	Gefunden:
Au = 197 = 39,24	38,93 %.

Platindoppelsalz des Triaminopropans,

$$C_3H_5\begin{cases}NH_2, HCl\\ NH_2, HCl, PtCl_4.\\ NH_2, HCl\end{cases}$$

Fügt man zu der concentrirten salzsauren Lösung der Base Platinchlorid, so krystallisirt das Salz in kleinen, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Bei 220° fängt es an, sich dunkel zu färben und sich, ohne zu schmelzen, zu zersetzen. Das Salz kann aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt werden.

0,1206 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0432 Grm. Pt.

Berechnet auf $C_3H_{14}N_3Cl_7Pt$:	Gefunden:
Pt = 195 = 36,41	35,82 %.

Pikrinsaures Triaminopropan,

$$C_3H_5\begin{cases}NH_2,\ C_6H_2(NO_2)_3OH\\ NH_2,\ C_6H_2(NO_2)_3OH\\ NH_2,\ C_6H_2(NO_2)_3OH\end{cases}.$$

Versetzt man die wässrige Lösung der Base mit einer Lösung von Pikrinsäure, so krystallisirt das pikrinsaure Salz in langen gelben Nadeln aus, die bei 270° noch nicht geschmolzen und in Wasser leicht löslich sind.

0,0234 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 4,3 Ccm. N bei 13° und 761,6 Mm., entsprechend 0,00509 Grm. N.

Berechnet auf $C_{21}H_{20}N_{12}O_{21}$:	Gefunden:
N_{12} = 168 = 21,65	21,75 %.

Benzoyltriaminopropan,

$$C_3H_5\begin{cases}NH.COC_6H_5\\ NH.COC_6H_5\\ NH.COC_6H_5\end{cases}.$$

Die Benzoylverbindung des Triaminopropans entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Base oder des salzsauren Salzes mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, so dass die Lösung alkalisch bleibt. Nach einiger Zeit ist der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden. Das Produkt scheidet sich sofort als weisser, gallertartiger Körper aus. Die abgesaugte und mit Wasser gewaschene Substanz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Benzoyltriaminopropan zeigt mikrokrystalline Structur und schmilzt bei 206°—207°. Es ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in Benzoësäure und salzsaures Triaminopropan gespalten.

0,1304 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3433 Grm. CO_2 und 0,0712 Grm. H_2O, entsprechend 0,0936 Grm. C und 0,0079 Grm. H.

0,0753 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,8 Ccm. N bei 12,5° und 757,6 Mm., entsprechend 0,0080 Grm. N.

Berechnet auf $C_{24}H_{23}N_3O_3$:			Gefunden:
C_{24}	= 288 =	71,83	71,80 %
H_{23}	= 23 =	5,73	6,06 „
N_3	= 42 =	10,47	10,63 „
O_3	= 48 =	11,97	11,51 „
M	= 401 =	100,00	100,00 %.

Die Benzoylverbindung ist besonders geeignet, um aus unreinen Triaminopropansalzen die reine Base abzuscheiden. Sie wird mit concentrirter Salzsäure versetzt und unter Erwärmen mit Benzol und Chloroform, schliesslich durch Behandeln mit Wasserdampf von der abgeschiedenen Benzoësäure befreit. Beim Eindampfen des Filtrates hinterbleibt reines salzsaures Triaminopropan.

Experimentell abgeschlossen, Kiel, Februar 1897.

Zur Kenntniss des Chlorophylls;

von

L. Marchlewski und C. A. Schunck.

(Mitgetheilt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.)

1. Das Spectrum.

Wie früher bemerkt wurde[1]), kann die Vermuthung von E. Schunck[2]), dass das unveränderte Chlorophyll höchst wahrscheinlich nur drei Bänder in der Spectrumregion *B*—*F* erzeugt, durch das Experiment bestätigt werden. Der damals eingeschlagene Weg war nach dem Vorgange von Kraus und von Sorby, das Chlorophyll aus rohen Blätterauszügen mit Hülfe von neutralen organischen Lösungsmitteln von den es begleitenden eigenen Spaltungsprodukten oder Umwandlungsprodukten und gelben Farbstoffen zu befreien. Als gute Dienste leistendes Lösungsmittel erwies sich hierbei der schon von Kraus benutzte Petroleumäther, besonders wenn man von einem alkoholischen Extracte der Ficusblätter (Ficus Repens) ausgeht, der an und für sich das vierte, bei *E* gelegene Band nur äusserst schwach erscheinen lässt, und wenn man das „Entmischen" im Dunkeln ausführt und sämmtliche weitere Beobachtungen an einer Lösung vornimmt, die im Dunkeln aufgehoben und behandelt wurde. Aus dieser Petroleumätherlösung des Chlorophylls kann man sich alsdann alkoholische und ätherische Lösungen darstellen, welche, wenn ohne irgend welches Erwärmen und unter Lichtabschluss erhalten, sämmtlich nur 3 Bänder in der genannten Region (*B*—*F*) aufweisen, deren Lage hinreichend genau bereits von einer grossen Anzahl von Forschern bestimmt wurde. Aehnliche spectroskopische Erscheinungen verursacht das lebende Blatt, wie dies die Arbeiten von Hagenbach[3]), Kraus[4]), Lommel[5]), Tschirch[6]) u. A. erwiesen

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **57**, 330; **59**, 23; **61**, 55.
[2]) Annals of Botany. Vol. III. No. IX. p. 73.
[3]) Pogg. Ann. **141** (1870).
[4]) Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe, 1872.
[5]) Pogg. Ann. **143**, 657.
[6]) Untersuchungen über das Chlorophyll, 1884.

haben, nur sind die Bänder in diesem Falle, im Vergleich mit denen der Lösungen, sämmtlich in der Richtung des Infraroths verschoben.

Mit der obigen Auffassung des Chlorophyllspectrums sind die Angaben von Hartley[1]) nicht in Einklang zu bringen. Zunächst unterscheidet der genannte Forscher zwei Chlorophylle, ein sogenanntes blaues und ausserdem ein „gelbes". Das letztere enthält nur ein Band im Roth, welches in Folge seiner Lage auf das Spectrum des Chlorophylls keinen grossen Einfluss haben soll, während das „blaue" Chlorophyll allerdings drei Bänder verursacht, von denen aber zwei in die Region des bekannten charakteristischen Chlorophyllbandes zu liegen kommen. Im Orange soll reines Chlorophyll kein Band verursachen und die Anwesenheit eines solchen auf bereits eingetretene Veränderungen des Chlorophylls hindeuten. Um die Ursache dieser fundamentalen Differenzen in den Angaben über eine so wichtige Angelegenheit, wie die des Chlorophyllspectrums, ins Klare zu kommen, haben wir die Experimente Hartley's wiederholt, und obwohl wir, wie wir gleich hier hervorheben möchten, die meisten experimentellen Befunde dieses Forschers bestätigen können, sind wir leider genöthigt, denselben eine ganz andere Deutung zu geben.

Die Schwierigkeit, das Chlorophyll in reinem Zustande aus seinen Lösungen zu isoliren, besteht bekanntlich in seiner äussersten Empfindlichkeit chemischen Eingriffen gegenüber, und um sich darüber klar zu sein, ob ein nach irgend welcher Art isolirtes „Chlorophyll" wirklich als Chlorophyll anzusprechen ist, muss man einerseits eine Uebereinstimmung der optischen Eigenschaften, andererseits seines chemischen Verhaltens mit dem uns hauptsächlich in Rohlösungen bekannten Chlorophyll nachweisen können. Die Beschreibung des Spectrums des von Hartley isolirten „blauen" Chlorophylls sprach nun allerdings schon dafür, dass der genannte Forscher mit einem unveränderten Chlorophyll nicht zu thun hatte, und das Studium seiner Veränderungen unter dem Einflusse chemischer Eingriffe lehrte uns aufs Bestimmteste, dass Hartley's Farbstoff die Benennung „Chlorophyll" nicht mehr beanspruchen darf.

[1]) Journ. Chem. Society London, 59, 106.

Das Verfahren Hartley's, den grünen Farbstoff aus rohen Chlorophylllösungen zu isoliren, basirt auf der Behandlung derselben mit Barythydrat in der Kälte. Hierbei bildet sich ein grüner Niederschlag, dessen Eigenschaften wohl dazu benutzt werden könnten, den Farbstoff aus den rohen Lösungen herauszunehmen, wenn er dabei keine chemische Veränderung erleiden würde. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Chloroform und wiederum mit Alkohol gewaschen, und noch feucht mit Glycerin, etwas Borsäure und Alkohol verrieben. Die Borsäure zerlegt die Baryumverbindung, der Farbstoff wird in Freiheit gesetzt und vom Alkohol aufgenommen. Die hierbei erhaltene Lösung ist grün, aber blauer als die ursprüngliche Chlorophylllösung. Ein Theil der alkoholischen Lösung wurde in Wasser gegossen, die Mischung sodann mit Aether extrahirt und die erhaltene Lösung spectroskopisch untersucht, und zwar im Vergleich mit einer ätherischen Lösung des Chlorophylls hergestellt, durch Verdünnen derselben alkoholischen Lösung mit Wasser, deren Theil, wie oben, mit Baryumhydroxyd ausgefällt wurde, und Extraction mit Aether. Es liessen sich hierbei bedeutende Unterschiede entdecken. Zunächst zeigte es sich, dass der Hartley'sche Farbstoff, in concentrirten Lösungen betrachtet, ein aus vier Bändern bestehendes Spectrum erzeugt, von denen das im Roth sehr intensiv und breit erscheint, während die drei anderen, im weniger brechbaren Theil, besonders das letzte im Blau, sehr schwach sind. Im Orange war kein Band wahrzunehmen. Dieser Unterschied kommt noch mehr zum Vorschein, wenn man sehr verdünnte Lösungen der beiden Farbstoffe betrachtet. Verdünnt man nämlich den Hartley'schen Farbstoff so weit, dass die drei Bänder im stärker brechbaren Theil des Spectrums verschwinden, dann bemerkt man, dass das zuerst einheitlich erscheinende Band im Roth in zwei gespalten wird, von denen das dem Infraroth näher liegende dunkler und breiter ist; das Chlorophyll selbst aber zeigt keine Spaltung des charakteristischen Bandes, wenn man auch noch so verdünnte Lösungen beobachtet. Bereits auf den obigen Vergleich gestützt, sind wir geneigt anzunehmen, dass sogar kalt angewandtes Barythydrat auf Chlorophyll zersetzend wirkt. Es entsteht hierbei ein neuer Körper (oder vielleicht ein

Gemisch von neuen Körpern), deren optische Eigenschaften, obwohl nicht identisch, so doch denen des Alkachlorophylls, aber nicht denen des Chlorophylls nahe kommen.

Inwiefern sich Alkachlorophyll von dem Hartley'schen Körper in dieser Beziehung unterscheidet, und ob der Unterschied nicht auf Verunreinigungen, die dem Hartley'schen Körper beigemengt sein könnten, zurückzuführen ist, ist nicht unsere Absicht, jetzt schon klar zu legen. Wir versuchten vielmehr den obigen Satz, dass Hartley's sogenanntes blaues Chlorophyll nicht unverändertes Chlorophyll sein kann, noch durch das Studium seiner Umwandlungen unter dem Einfluss von Säuren zu erhärten. Chlorophyll giebt bekanntlich, mit Salzsäure behandelt, erst Phylloxanthin und dann Phyllocyanin, welches letztere durch ein aus 5 Bändern bestehendes Spectrum charakterisirt ist.[1]) Falls Hartley's Farbstoff als Chlorophyll anzusprechen wäre, dann müsste er, mit Salzsäure behandelt, ebenfalls diese beiden Körper oder doch Phyllocyanin als Endstadium liefern. Der Versuch hat jedoch ein ganz anderes Resultat ergeben. Versetzt man die, wie oben beschrieben, erhaltene alkoholische Lösung des Hartley'schen Körpers, die jedoch etwas Glycerin enthält, mit Salzsäure, so nimmt derselbe eine graublaue, nicht genau zu charakterisirende Farbe an. Giesst man die Lösung in Wasser und extrahirt das Gemisch mit Aether, so erhält man eine Lösung, welche die bekannten 6 Bänder des Phyllotaonins zeigt und nicht die 5 Bänder des Phyllocyanins. Hartley's Körper verhielt sich also grundsätzlich verschieden vom Chlorophyll und auch verschieden vom Alkachlorophyll insofern, als letzteres, soweit unsere ziemlich ausgedehnte Erfahrung geht, bei ähnlicher Behandlung stets Aethylphyllotaonin liefert (auch ohne specielles Erhitzen der reagirenden Lösungen). Ob der erwähnte Unterschied auf eine chemische Verschiedenheit des Alkachlorophylls und des Hartley'schen Körpers hindeutet, oder ob das Glycerin im Falle des letzteren etwas damit zu thun hat, können wir nicht entscheiden. Bemerkt muss jedoch werden, dass die ätherische Lösung des Säurespaltungsproduktes des

[1]) Ausser den allgemein bekannten 5 Bändern besitzt Phyllocyanin, wie der eine von uns fand, noch ein wenig intensives, unmittelbar hinter dem vom rothen Ende entferntesten Band. Dasselbe ist jedoch nur in relativ concentrirten Lösungen sichtbar.

Hartley'schen Körpers, die sehr wohl Aethylchlorid enthalten konnte, nach ca. 48stündigem Stehen regelmässig ihr Spectrum änderte, indem es zu dem des Aethylphyllotaonins wurde, eine Thatsache, die vielleicht darin eine Erklärung finden kann, dass das zuerst gebildete Phyllotaonin einer Aetherificirung unterlag. Diese Thatsache soll weiter verfolgt werden.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Hartley'schen Farbstoffs mit einem Ueberschuss von Eisessig, kocht auf, dampft die Lösung stark ein, so dass der Alkohol und gebildeter Essigäther verdampft wird, versetzt den Rückstand mit Wasser und extrahirt mit Aether, so erhält man eine Lösung, die das bekannte prächtige Spectrum des Acetylphyllotaonins giebt. Ganz ebenso verhält sich bei derartiger Behandlung Alkachlorophyll, Chlorophyll hingegen durchaus verschieden.

Was nun schliesslich die Absorptionsverhältnisse hinter der *F*-Linie anbelangt, so verhalten sich Hartley's Farbstoff und Chlorophyll ebenfalls grundsätzlich verschieden. Wie von dem einem von uns (C. A. Sch.) nachgewiesen wurde[1]), erzeugt das letztere hinter der *F*-Linie drei Bänder, während Hartley's „blaues" Chlorophyll nur eins verursacht, und liegt dasselbe wie beim Alkachlorophyll auf der K_β-Linie. Das letztgenannte Resultat wurde auf photographischem Wege erhalten.

Zum Schluss wollen wir unsere, bezüglich des Hartley'schen blauen Chlorophylls gesammelten Erfahrungen, wie folgt zusammenfassen.

Hartley's „blaues" Chlorophyll ist nicht unverändertes Chlorophyll. Barythydrat übt auch bei gewöhnlicher Temperatur einen chemischen Einfluss auf Chlorophyll aus, im Sinne der Erzeugung eines Produktes, welches grosse Aehnlichkeit mit Alkachlorophyll hat und vielleicht mit letzterem identisch ist.[2]) Unter dem Einfluss von Säuren liefert es Phyllotaonin oder seine Derivate, aber nicht Phyllocyanin. In Anwendung auf physiologische Probleme könnte Hartley's Aeusserung bezüglich des Chlorophyllspectrums zu Fehlern führen, indem sie sich auf ein Derivat des Chlorophylls bezieht, welches niemals im lebenden Blatte vorkommt, und nicht auf Chlorophyll selbst.

---

[1]) Proc. Roy. Society, **63**, 392.

[2]) Es soll versucht werden, diesen Punkt aufzuklären.

2. Beweise für die Existenz eines zweiten grünen Farbstoffs in grünen Pflanzenextracten.

Wie im ersten Theil der vorliegenden Mittheilung erwähnt, erhält man durch Behandeln eines alkoholischen Blätterauszuges mit Barythydrat eine grüne Fällung. Filtrirt man den gebildeten Niederschlag ab und lässt das alkalische Filtrat längere Zeit stehen, so erhält man eine geringe Menge einer weiteren Fällung. Das Filtrat vom letzteren ist gelb und verursacht keine Bänder in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums. Zwischen den Linien *F* und *L* kann man jedoch das Vorhandensein von vier Bändern nachweisen, welche durch Farbstoffe der Xanthophyllgruppe verursacht werden. Das erste dieser Bänder kann mit dem blossen Auge beobachtet werden, die Beobachtung der anderen gelingt am sichersten auf photographischem Wege, indem ein Icelandspathprisma, welches die *D*-Linie eben theilt, Quarzlinsen und eine Welsbach'sche Flamme von 60 Kerzen Stärke benutzt werden.

Untersucht man das erste oben benutzte Filtrat kurz nach der Fällung, so bemerkt man das Vorhandensein eines Bandes im Roth, welches bei hinreichender Schichtendicke der Lösung dunkel und breit erscheint und diesbezüglich dem ersten charakteristischen Chlorophyllband nahe kommt, aber nicht dieselbe Lage wie das letztere einnimmt, sondern ungefähr um ein Viertel der Breite desselben nach Violett hin verschoben erscheint.

Von dem zweiten und dritten Chlorophyllbande ist keine Spur zu sehen. Verdünnt man nun einen Chlorophyllextract soweit, dass das charakteristische Band nur schmal erscheint, und wählt die Schichtendicke des genannten Filtrates in der Weise, dass nun beide Flüssigkeiten Bänder von gleicher Breite verursachen, so bemerkt man bei passender Concentration, dass der mehr gebrochene Rand des Chlorophyllbandes gerade auf dem weniger gebrochenen Rande des „Filtratbandes" zu liegen kommt, wobei das letztere nun ungefähr die halbe Intensität des ersteren besitzt. Die Mittelpunkte dieser Bänder werden durch die folgenden Wellenlängen bestimmt:

Chlorophyllband $\lambda = 6655$,
„Filtratband" $\lambda = 6450$.

Dieses Filtrat enthält, wie schon oben bemerkt, auch Farbstoffe der Xanthophyllgruppe, und da die letzteren kein Band im Roth verursachen, so ist daraus zu schliessen, dass wir es hier mit einem neuen Farbstoff zu thun haben, der mit dem gewöhnlichen Chlorophyll nicht zu verwechseln ist. Andererseits ergiebt sich hieraus, dass die Hartley'sche Bezeichnung „gelbes Chlorophyll" sich auf ein Gemisch mehrerer Stoffe bezieht.

Es wird nun unser Bestreben sein, nachzuweisen, dass dieser Farbstoff in den grünen Rohextracten präexistirte, also nicht etwa ein durch die Barythydratwirkung aus dem eigentlichen Chlorophyll entstandener Körper ist, sowie auch Beweise dafür zu bringen, dass er sicherlich vom Chlorophyll verschieden ist. Letzteres ergiebt sich bereits aus Folgendem: Versetzt man einen Chlorophyllrohextract mit Salzsäure, verdünnt denselben bedeutend und photographirt das Spectrum, so erhält man zwei gut begrenzte Bänder zu beiden Seiten der K_β-Linie, während das das „gelbe Chlorophyll" enthaltende Filtrat nur ein Band auf dieser Linie erzeugt. Diese Reaction ist eine äusserst empfindliche, da die Lösungen, falls es sich um einen scharfen Druck handelt, äusserst schwach sein müssen und demnach nur minimalste Spuren von Xanthophyllfarbstoffen enthalten können, welche aber erfahrungsgemäss in grösseren Mengen vorhanden sein müssen, um ein photographisches Bild überhaupt zu erzeugen.

Die Farbe des genannten Filtrates ist höchst wahrscheinlich eine gemischte. Das vorherrschende Gelb wird durch die Xanthophyllfarbstoffe verursacht, denn wenn man letztere entfernt, erhält man eine grüne Lösung, welche jedenfalls den neuen, ein Band im Roth verursachenden Farbstoff enthält.

Diese Trennung kann man annähernd auf folgende Art bewirken. Wird das mit etwas Wasser versetzte Filtrat einige Mal mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, so erhält man schliesslich einen alkoholischen Rückstand, welcher nahezu so grün ist, wie ein gewöhnlicher Chlorophyllextract, stark roth fluorescirt und ein Band im Roth verursacht. Der Versuch gelingt nicht immer und bedarf einiger Uebung, da der Schwefelkohlenstoff auch beträchtliche Mengen des überhaupt nur in spärlichen Quantitäten vorhandenen grünen Farbstoffs auf-

nimmt. Auch ist diese grüne alkoholische Lösung durchaus nicht frei von geringen Mengen eines Gliedes der Xanthophyllfarbstoffe, was sich erstens dadurch verräth, dass man auf der photographischen Platte Bänder erhält, die einem solchen Farbstoff zugehören, und zweitens durch Behandlung mit Thierkohle den grünen Farbstoff entfernen und eine gelbe Lösung erhalten kann.

Aus Obigem ist ersichtlich, dass man mit Hülfe der Hartley'schen Methode die Existenz eines neuen, ein Band im Roth erzeugenden Farbstoffs nachweisen kann, der jedoch den Namen „gelbes Chlorophyll" aus dem Grunde nicht beanspruchen darf, weil er eben nicht gelb ist.

Obwohl wir Hartley's Beobachtung bezüglich des Absorptionsspectrums dieses neuen Farbstoffs in der weniger brechbaren Hälfte bestätigen können, so müssen wir jedoch hervorheben, dass seine Beschreibung der optischen Verhältnisse dieses Körpers im stärker brechbaren Theil des Spectrums Veranlassung zu Einwürfen giebt. Nach Hartley zeigt er ein Band zwischen t_1 und H_2, wir fanden jedoch nur die Bänder, welche für die Farbstoffe der Xanthophyllgruppe charakteristisch sind. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass dieser neue grüne Farbstoff selbst keine Bänder in der genannten Region zeigen könnte, bewiesen ist aber eine solche Annahme heute noch nicht. Auch gelang es uns nicht, der Baryumverbindung des „gelben Chlorophylls", von der Hartley an mehreren Stellen seiner Abhandlung spricht, habhaft zu werden: der geringe Niederschlag, der sich nach längerem Stehen aus dem ersten Filtrat abschied, zeigte nach der Zerlegung mit Borsäure die Eigenschaften des „blauen Chlorophylls" Hartley's. Ob diese Thatsache als Beweis für die Ueberführbarkeit des neuen grünen Farbstoffs unter dem Einfluss von Barythydrat in dieselbe Verbindung, welche das eigentliche Chlorophyll giebt, anzusehen ist, können wir vor der Hand nicht entscheiden. Um aber andererseits zu zeigen, dass dieser neue Farbstoff nicht etwa als Produkt der Einwirkung von Barythydrat auf das gewöhnliche Chlorophyll anzusprechen ist, haben wir versucht, den ersteren nach der Sorby'schen Methode wenigstens theilweise zu isoliren und die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte zu vergleichen.

Wir benutzten hierzu einen alkoholischen Ficusblätterextract. Derselbe wurde 4—5 mal mit dem gleichen Volum von reinem Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt, wobei sämmtliche grünen Farbstoffe und der grösste Theil der gelben Xanthophyllfarbstoffe in den letzteren übergehen, während im Alkohol ein in diesem Lösungsmittel am leichtesten löslicher gelber Farbstoff zurückbleibt. Die verschiedenen, von Schwefelkohlenstoff aufgenommenen Farbstoffe lagen also in verschiedenen Fractionen vor, je nach der Löslichkeit derselben in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, sowie auch nach den vorherrschenden Mengen.

Die erste Schwefelkohlenstofffraction enthält nahezu die ganze Menge des vorhandenen Chlorophylls und eine beträchtliche Menge der gelben Farbstoffe. Trotzdem der grüne Farbstoff im unveränderten Zustande vorliegt, ist die Farbe dieser Fraction olivgrün; den Grund dieser Erscheinung werden wir weiter unten angeben. Die nächsten Fractionen enthalten abnehmende, geringe Mengen von Chlorophyll, die gelben Farbstoffe wiegen vor, die Farbe ist braungelb bis rein bernsteingelb. Das spectroskopische Studium der ersten Schwefelkohlenstofffraction ergab, dass dessen Absorptionsspectrum sehr wenig von dem eines rohen alkoholischen Chlorophyllextractes verschieden ist, und zwar nur insofern, als die Bänder um ungefähr ein Viertel ihrer Breite nach dem Infraroth hin verschoben erscheinen, was durch die Verschiedenheit der Dichten beider Lösungsmittel bedingt wird, sowie auch dadurch, dass zwischen dem ersten und zweiten Bande eine schattenförmige Verdunklung bemerkbar ist. Verdünnt man aber diese erste Fraction so weit, dass das erste Band im Roth nur sehr schmal erscheint, so bemerkt man auf der stärker gebrochenen Seite desselben einen Schatten, dessen Breite der des Bandes selbst nahe kommt.

Die zweite Schwefelkohlenstofffraction giebt ein sehr verschiedenes Resultat. Dieselbe zeigt zwar noch die gewöhnlichen Chlorophyllbänder, aber nur schwach ausgeprägt, und ausserdem ein neues Band im Roth in nächster Nähe zum Chlorophyllband, welches das stärkere und breitere ist. Die nächste Schwefelkohlenstofffraction zeigt dieses neue Band stärker als das gleichzeitig verursachte Chlorophyllband, wäh-

rend es in den nächsten Fractionen allmählich schwächer wird, indem die Menge des dasselbe verursachenden Körpers natürlicherweise abnimmt.

Dampft man die zweite Schwefelkohlenstofffraction ein, wobei die Farbstoffe keine Veränderung erleiden, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf und untersucht diese Lösung spectroskopisch, so bemerkt man, dass das vorher gut ausgeprägte Band jetzt nicht mehr zu sehen ist, anstatt dessen bemerkt man einen Schatten hart an dem ersten Chlorophyllband. Vergleicht man aber die genannte alkoholische Lösung mit dem Filtrat, welches Hartley's „gelbes Chlorophyll" enthält, so bemerkt man, dass die Lage des Bandes, verursacht durch das Filtrat, und des erwähnten Schattens der Lösung, erhalten aus der zweiten Schwefelkohlenstofffraction, vollständig übereinstimmen.

Eine Ueberlegung wird sofort klar machen, dass der Schatten in dem einen Falle und das Band in dem anderen durch dieselbe Substanz verursacht werden, und gelingt es daher, auf diese Weise die Existenz eines von dem gewöhnlichen Chlorophyll abweichenden Farbstoffs, der Absorption des Roth verursacht, auch ohne Hülfe von Baryumhydroxyd nachzuweisen.

Es erübrigt nun noch, einige Punkte der oben geschilderten Erscheinungen näher zu beleuchten. Zunächst fragt es sich, warum das Band des neuen Farbstoffs in den Schwefelkohlenstofflösungen gut begrenzt erscheint, während die alkoholische Lösung desselben Farbstoffgemisches das Band nur als Schatten des ersten Chlorophyllbandes erkennen lässt. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist in der verschiedenen Natur der Lösungsmittel und den verschiedenen von ihnen ausgeübten Einflüssen auf die Bänder beider Farbstoffe zu suchen. Die Lage des mehr gebrochenen Bandes, d. h. desjenigen, welches dem neuen Farbstoff zugehört, ist in alkoholischer oder Schwefelkohlenstofflösung ungefähr dieselbe, aber das erste Chlorophyllband ist in CS_2-Lösung mehr nach dem Infraroth hin verschoben, als in alkoholischer, daher erhält man bei der Untersuchung der CS_2-Lösung den Eindruck zweier Bänder in Roth. Sodann ist es klar, dass die erste Schwefelkohlenstofffraction das Band des neuen Farbstoffs nicht

deutlich zeigt, sondern nur eine schattenförmige Verdunkelung erkennen lässt, weil die Menge des neuen Farbstoffs im Verhältniss zum Chlorophyll weit geringer ist, als in der zweiten CS_2-Fraction, und daher bei weiterer Verdünnung die Menge des neuen Farbstoffs nicht genügend ist, um ein gut begrenztes Band überhaupt zu verursachen. Dass diese Erklärung durchaus stichhaltig ist, kann man noch auf einem anderen Wege beweisen. Durch Behandlung der ersten Schwefelkohlenstofffraction mit Alkohol kann man die Farbstoffe theilweise in den letzteren überführen, aber in einem anderen relativen Mengenverhältniss; der neue Farbstoff ist in Alkohol leichter löslich und wird demnach relativ in grösseren Mengen aufgenommen als Chlorophyll. Versetzt man diesen alkoholischen Extract mit Wasser, so wird der in ihm gelöste Schwefelkohlenstoff gefällt, und letzterer nimmt die Farbstoffe in sich auf, und das Spectroskop wird nun ein doppeltes Band im Roth zeigen, genau wie in der zweiten ursprünglichen CS_2-Fraction.

Was nun die Absorptionserscheinungen in der stärker gebrochenen Spectrumhälfte anbelangt, welche an den verschiedenen CS_2-Fractionen wahrzunehmen sind, so haben wir entweder nur die drei Bänder des Chlorophylls gefunden oder diejenigen der Farbstoffe der Xanthophyllgruppe (vgl. C. A. Schunck, Roy. Soc. Proc. 63, S. 392 u. 65, S. 183). Sämmtliche CS_2-Lösungen erzeugten ein Band vor der Linie *F*, welches in den alkoholischen, aus ihnen hergestellten Lösungen nicht sichtbar ist, und diesem Umstand sind wir geneigt, die eigenthümliche Farbe der Schwefelkohlenstofflösungen zuzuschreiben (siehe oben). Dieses Band entspricht in seiner Lage, wie wir finden, dem ersten Band der Xanthophyllfarbstoffe, wenn dieselben in Schwefelkohlenstoff gelöst sind, indem dieses Lösungsmittel die Eigenschaft hat, auch jene Bänder nach Roth hin zu verschieben. Auch gelang es uns, aus diesen Lösungen die grünen Farbstoffe durch Thierkohle zu entfernen, ohne das genannte Band zu beeinflussen. Sorby ist zwar der Meinung, dass das „gelbe Chlorophyll“ ein Band im Grün verursacht, aus seiner Beschreibung glauben wir aber schliessen zu dürfen, dass er es mit dem genannten Xanthophyllbande zu thun hatte.

Es erübrigt nun noch zu erklären, warum der neue grüne Farbstoff auf das Chlorophyllspectrum roher Extrate keinen Einfluss hat. Wir glauben, dass die Ursache hiervon die relativ geringe Menge des neuen Farbstoffs ist. Das erste Chlorophyllband erstreckt sich bei gewöhnlich eingehaltenen Concentrationen so weit nach Blau hin, dass es mehr als den vom Bande des neuen Farbstoffs eingenommenen Raum bedeckt. Verdünnt man die Lösung, um die Breite dieses Chlorophyllbandes zu reduciren, dann enthält die Lösung relativ nicht genug des neuen Farbstoffs, um sein Band sichtbar zu machen. Diese Ansicht findet darin eine Bestätigung, dass, wenn man die verschiedenen CS_2-Fractionen vereinigt, was darauf hinauskommt, dass man die ursprünglich in der alkoholischen Rohlösung vorhandenen grünen und die grösste Menge der gelben Farbstoffe nunmehr in Schwefelkohlenstofflösung hat, man in Folge der Verschiebung des ersten (wie auch der anderen) Chlorophyllbandes nach Infraroth hin die Schichtendicke der Flüssigkeit so wählen kann, dass auch eine Andeutung des dem neuen Farbstoff zugehörenden Bandes wahrnehmbar wird.

Ob der neue Farbstoff, für den ein passender Name später zu wählen ist, mit dem eigentlichen Chlorophyll verwandt ist, müssen weitere Versuche entscheiden.

3. Versuch zur Reindarstellung des Chlorophylls.

Wie aus den vorhergehenden Abschnitten dieser Abhandlung ersichtlich, wird das Problem der Reindarstellung des Chlorophylls um so complicirter, je mehr man die Zusammensetzung roher Pflanzenextracte kennen lernt. Es handelt sich nicht nur um die Abscheidung der verschiedenen farblosen Stoffe und der Farbstoffe der Xanthophyllgruppe, sondern auch eines grünen Farbstoffs, dessen Existenz bis jetzt nicht mit genügender Schärfe demonstrirt war. Obwohl wir auch jetzt noch nicht behaupten können, dass wir das Problem ganz gelöst haben, so glauben wir doch einen nicht unbedeutenden Schritt in dieser Richtung gethan zu haben, indem wir eine Methode fanden, die ein Produkt liefert, welches jedenfalls frei von den Xanthophyllfarbstoffen und dem neuen grünen Farbstoff

ist und nur wenig, wenn überhaupt, von den farblosen, oben erwähnten Stoffen enthalten kann.

Die Methode basirt auf den oben angegebenen Versuchen zum Nachweis des neuen grünen Farbstoffs nach der Methode von Sorby, und obwohl der Leser bereits selbst in der Lage sein könnte, das Verfahren für sich selbst zu construiren, ist die Angelegenheit wichtig genug, um hier nochmals ausführlich auf die Methode einzugehen.

Man benutzt am besten einen mit ca. 82procent. Alkohol (methylated spirit Englands) hergestellten Extract frischer Ficusblätter. Derselbe wird mit dem gleichen Volum absolut reinen Schwefelkohlenstoffs durchgeschüttelt und nach eingetretener Scheidung der beiden Schichten der Schwefelkohlenstoff abgelassen.

Letztere Lösung enthält nun den grössten Theil des Chlorophylls, sammt einem Theil des neuen grünen Farbstoffs und einer beträchtlichen Menge der Xanthophyllfarbstoffe. Sie wird nun einige Male mit gleichen Quantitäten (per Volum) ca. 82procent. Alkohols durchgeschüttelt. Ein Theil der gelben Farbstoffe und der neue grüne Farbstoff lösen sich leichter in Alkohol als in Schwefelkohlenstoff, in Folge dessen, wie auch auf Grund der Regeln, welche die Löslichkeit von Stoffen in zwei Lösungsmitteln beherrschen, werden diese Stoffe allmählich der Schwefelkohlenstofflösung entzogen, obwohl natürlich auch eine nicht unbeträchtliche Menge des Chlorophylls mitgeht.

Der dritte alkoholische Extract wird nun in folgender Art untersucht; durch Zusatz von Wasser wird der in ihm gelöste Schwefelkohlenstoff gefällt, wobei letzterer die Farbstoffe mit sich nimmt. Ein Theil dieser CS_2-Lösung wird nun spectroskopisch untersucht. Falls das Resultat günstig ist, d. h. das Band des neuen grünen Farbstoffs nicht sichtbar ist, wird die ursprüngliche Schwefelkohlenstofflösung noch einmal mit dem gleichen Volum Alkohol durchgeschüttelt. Die nun erhaltene Lösung enthält reines Chlorophyll oder vielmehr ein einheitliches Produkt, soweit es sich um den Farbstoff handelt. Um dies zu prüfen, wird die erhaltene alkoholische Lösung mit Wasser versetzt und die ausgefällte Schwefelkohlenstofflösung spectroskopisch untersucht. Es wird sich

ergeben, dass das Band im Roth des neuen Farbstoffs fehlt, auch bemerkt man keine Andeutung eines Bandes vor der Linie *F*, was auf die Abwesenheit von Farbstoffen der Xanthophyllgruppe hindeutet.

Diese Schwefelkohlenstofflösung kann ohne besondere Vorsichtsmaassregeln eingedampft werden. Der Rückstand hat eine wachsartige Beschaffenheit, löst sich in Alkohol mit bläulich grüner Farbe und zeigt das normale Chlorophyllspectrum, obwohl in der Regel auch eine Andeutung des vierten Bandes vorhanden ist. Hinter der *F*-Linie erkennt man auf photographischem Wege die drei Bänder, wie sie auch von einem Rohextracte gezeigt werden, und welche, wie früher nachgewiesen, nicht von den Xanthophyllfarbstoffen herrühren.

Inwieweit dieses Produkt durch farblose Beimengungen verunreinigt ist, können wir vorläufig nicht entscheiden. Aus diesem Grunde haben wir auch vorläufig die Conception, Chlorophyll sei ein Lecithin, nicht weiter geprüft, da das Resultat nicht einwandsfrei sein könnte. Selbstverständlich sollen weitere Versuche unternommen werden, um diese letzte Aufgabe in der Reindarstellung des Chlorophylls zu lösen, und wird es dann hoffentlich gelingen, über die Mechanik der Umwandlungen des Chlorophylls unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien besser unterrichtet zu werden: ein Ziel, das uns immer vor Augen schwebt.

4. Ueber die Einwirkung von Brom auf Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin.

Bekanntlich sprechen die spectroskopischen und chemischen Eigenschaften des Phylloporphyrins dafür, dass es mit Hämatoporphyrin nahe verwandt ist. Der Vergleich der farblosen Oxydationsprodukte beider, der jedoch durch die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen des Phylloporphyrins nur langsame Fortschritte machen kann, und über welchen später berichtet werden wird, scheint die genannte Verwandtschaft noch weiter und sehr überzeugend zu beweisen.

Ausser den Abbauversuchen konnten aber noch andere Mittel für die uns hier interessirende Aufgabe von Nutzen sein, z. B. das Studium des Verhaltens der genannten Körper

zu gewissen Reagentien, welche in ihrer Wirkung nicht energisch genug sind, um die Zertrümmerung der chromophoren Kerne zu verursachen.

Die vorliegende Abhandlung befasst sich mit den Umwandlungen des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins unter dem Einflusse von Brom; zu dieser Untersuchung veranlasste uns eine interessante Abhandlung von Arnold[1]) unter dem Titel „Ein Beitrag zur Spectroskopie des Blutes", in welcher die Erfahrungen dieses Autors über die Wirkung von Brom auf in Alkohol-Chloroform gelöstes Sulfat des Hämatoporphyrinanhydrids niedergelegt sind. Er bemerkte hierbei, dass die bläulich rothe Lösung des genannten Hämoglobinderivates durch einen Zusatz von Brom zuerst violett gefärbt wurde, welche Farbe bei weiterem Zusatz von Brom schliesslich in ein schmutziges Grün überging. Diesem Farbenwechsel entspricht auch eine Aenderung des Spectrums, welches schliesslich im Stadium der grünen Lösung aus 4 Bändern besteht, welche durch die folgenden Wellenlängen charakterisirt sind:

1. $\lambda = 650 - 615$
2. $\lambda = 592 - 578$
3. $\lambda = 538 - 526$
4. $\lambda = 512 - 488$.

Die äusseren Bänder sind dunkel und breit, die inneren sehr schwach.

Bei Anwesenheit von Salzsäure soll nach Arnold das Spectrum noch weitere Aenderungen erleiden, indem nun das Spectrum aus einem einzigen Bande von der Lage

$\lambda = 635 - 612$ besteht.

Wir haben unsere Versuche an dem nach Nencki und Siebert dargestellten Hämatoporphyrin vorgenommen. Das Phylloporphyrin war nach der bekannten Methode aus Aethylphyllotaonin dargestellt. Es wurde nicht nur die Einwirkung von Brom auf die freien Basen, sondern auch auf ihre Salze untersucht.

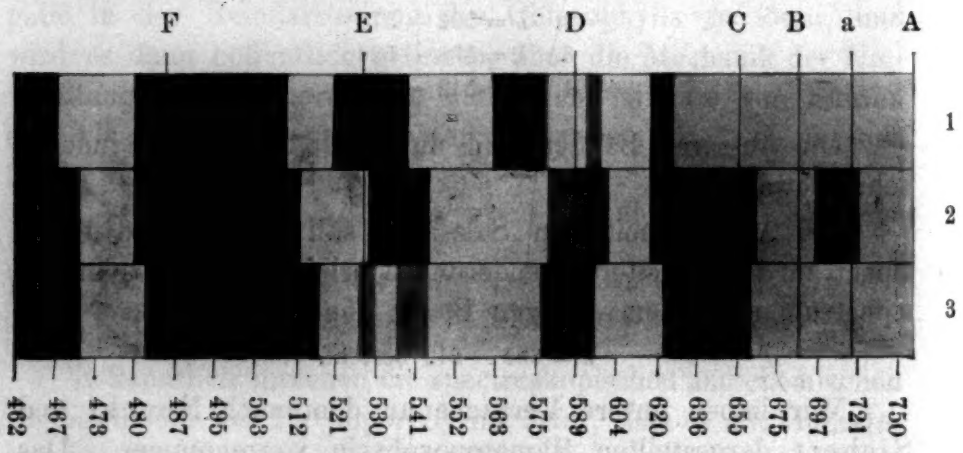
Die Reaction verläuft, wie dies schon Arnold dargethan hat, allmählich und kann sehr gut schrittweise spectroskopisch

[1]) Centralbl. f. medicin. Wissensch. 1899, S. 465.

verfolgt werden. Wir wollen zunächst das Endresultat in beiden Fällen geben und dann die Uebergänge etwas ausführlicher besprechen.

Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin, in alkoholischer Lösung mit einer hinreichenden Menge einer wässrigen Lösung von Brom behandelt, geben grünliche Lösungen von ähnlicher, aber nicht genau derselben Nuance. Das Hämatoporphyrin giebt nämlich ein Olivgrün, während bei dem Phylloporphyrin gleichzeitig ein violetter Stich wahrnehmbar ist.

Die spectroskopischen Eigenschaften der auf diese Art erhaltenen Produkte sind aus der unten angeführten Zeichnung ersichtlich, und zwar im Vergleich mit dem Spectrum einer alkoholischen Phylloporphyrinlösung, die, wie man sieht, so weit verdünnt wurde, dass das zweite direct neben dem ersten gelegene Band, welches an und für sich sehr schwach ist, nicht zum Vorschein kommt. Die Lage der Bänder wurde messend verfolgt und kann mit Hülfe der angebrachten Scala leicht in Wellenlängen abgelesen werden.



1. Phylloporphyrin.
2. „Bromophylloporphyrin".
3. „Bromohämatoporphyrin".

Aus der Zeichnung ist nun vor Allem ersichtlich, dass der allgemeine Charakter der Bromeinwirkungsprodukte des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins spectroskopisch ein sehr ähnlicher ist, dass aber auch nicht unwesentliche Verschiedenheiten vorliegen. Vor Allem bemerkt man, dass in

dem „Bromphylloporphyrin“[1]) ein Band im äussersten Roth vorhanden ist, welches bei dem „Bromhämatoporphyrin“ fehlt. Sodann entspricht dem vierten Bande des Bromphylloporphyrins ein doppeltes Band im Falle des Hämatoporphyrins. Denkt man sich aber das Band im äussersten Roth fort, so sind die beiden Spectren in der That auffallend ähnlich und die Annahme der chemischen Verwandtschaft des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins erlangt hiermit, wie wir glauben, eine weitere, interessante Stütze.

Was nun die stufenweise Veränderung der betreffenden Spectren anbelangt, so ist Folgendes zu bemerken. Wird zu einer alkoholischen Phylloporphyrinlösung, welche so weit verdünnt ist, dass das in der Zeichnung wiedergegebene Spectrum in aller Schärfe hervortritt, eine wässrige Bromlösung[2]) zugesetzt, so bemerkt man, dass schon der erste Tropfen eine Veränderung im Spectrum verursacht: es entstehen zwei äusserst schmale und helle Streifen im Roth, das erste Phylloporphyrinband wird schwächer, das dritte sowie das sechste werden etwas nach dem Roth hin verschoben und hinter dem fünften Band erscheint ein Schatten. Ein zweiter Tropfen Bromwasser hat zur Folge, dass eins von den neuen Bändern im Roth, nämlich das dem violetten Spectrumende zugekehrte dunkler und breiter wird, und dass das ursprüngliche Doppelband des Phylloporphyrins in ein dreifaches übergeht. Der dritte und vierte Tropfen bringen das Band im äussersten Roth zum Vorschein, die zwei Bänder im Roth verschmelzen zu einem Bande, welches jetzt sehr dunkel erscheint und dicht an das erste Phylloporphyrinband herantritt; die drei Bänder bei D differenziren sich mehr, man bekommt den Eindruck von drei sehr schmalen Bändern, während das sechste heller wird und noch etwas mehr nach Roth rückt. Der fünfte Tropfen verursacht eine weitere Verdunkelung des Bandes im äussersten Roth, das neue dunkle Band im Roth verbreitert sich nach dem Orange hin, indem es bis zum ersten Phylloporphyrin-

[1]) Wir werden der Kürze wegen die Reactionsprodukte als „Bromphylloporphyrin“ bezw. „Bromhämatoporphyrin“ bezeichnet, ohne jedoch behaupten zu wollen, dass dieselben reichlich Brom enthalten.

[2]) Es wurde eine gesättigte und dann mit dem gleichen Volum Wasser versetzte Lösung angewandt.

band kommt und dieses so zu sagen verschlingt. Die drei schmalen Bänder machen einem einzigen hellen Bande Platz. Setzt man nun noch einen sechsten Tropfen hinzu, so bekommt man schliesslich das oben abgebildete, aus fünf Bändern bestehende Spectrum. Das siebente Band des Phylloporphyrins wird also durchweg wenig geändert, es wird etwas breiter (nach Roth hin) und etwas heller.

Ganz analoge Verhältnisse bemerkt man beim Hämatoporphyrin, nur tritt kein Band im äussersten Roth auf, und das sechste Hämatoporphyrinband macht einem doppelten, aus schwachen Bändern bestehenden Platz.

Was die Farbenumschläge anbelangt, so haben auch wir, ähnlich wie Arnold, einen allmählichen Uebergang von Roth über Violett nach Olivgrün constatiren können.

Salzsäure, zu den Lösungen der Endprodukte zugesetzt, verursacht das Entstehen einer rothvioletten Farbe, und das Spectrum besteht dann ebenfalls aus mehreren, nicht besonders scharf begrenzten Bändern, mit Ausnahme derjenigen im Roth. In dieser Beziehung hat sich also das Hämatoporphyrin von dem sogenannten Hämatoporphyrinanhydrid verschieden verhalten, indem das Endprodukt im letzteren Falle, nach Arnold, durch Salzsäurezusatz grüner wird und ein nur aus einem Bande bestehendes Spectrum zeigt.

Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob die oben wiedergegebenen Spectren wirklich den Endprodukten entsprechen. Wir glauben jedoch mit ziemlicher Sicherheit behaupten zu dürfen, dass dies wirklich der Fall ist, denn ein weiterer Zusatz von Brom verursacht anfangs keine weitere Aenderung des Spectrums und dann ein allmähliches Verblassen der hellen Bänder und Schmälerwerden der dunkeln Bänder.

Das Studium der Veränderungen, welche salzsaure alkoholische Phylloporphyrin- und Hämatoporphyrinlösungen erfahren, ist vielleicht noch lehrreicher, als das der neutralen. Da dieselben nur drei Bänder vor und hinter der D-Linie aufweisen, so wird das stufenweise Aufbauen der Spectra des „Bromphylloporphyrins“ und „Bromhämatoporphyrins“, sowie das Verschwinden der ursprünglichen Bänder besonders klar. Als Endresultat erhält man im Grossen und Ganzen dieselben Spectra wie im Falle der freien Basen, nur sind die Bänder

schmäler, das „Bromhämatoporphyrin“ zeigt nur vier Bänder, und die Farbe ist nicht olivgrün, sondern eine schwer definirbare Mischung von Roth, Braun und Gelb. Es scheint, dass die Bromwirkung bei Anwesenheit auch nur eines sehr geringen Ueberschusses von Säure, der bei den Arnold'schen Versuchen voraussichtlich nicht vorhanden war, energischer verläuft als im Falle der neutralen Lösungen.

Was die Natur der entstehenden Produkte anbelangt, so enthalten wir uns vorläufig jeder Meinungsäusserung. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob diese Arnold'sche Reaction zu Substitutionsprodukten oder Oxydationen führt. Wir möchten aber hier schon erwähnen, dass, obwohl man beim Lösen des Hämatoporphyrins oder Phylloporphyrins in rauchender Salpetersäure zuerst violette Lösungen und später grüne erhält, die entstehenden Produkte nicht mit den durch Bromwirkung erhaltenen identisch sein können. Die entstehenden grünen Lösungen zeigen nämlich ein Spectrum, welches nur aus zwei im Orange und Gelb gelegenen Bändern besteht, und also mit den oben beschriebenen keine Aehnlichkeit besitzt.

Endlich sei bemerkt, dass es uns auf photographischem Wege gelang, festzustellen, dass „Bromhämatoporphyrin“ wie auch „Bromphylloporphyrin“ ein Absorptionsband hinter der K_β-Linie erzeugt.

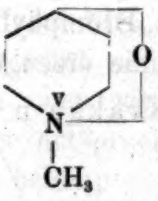
Krakau u. Manchester, im August 1900.

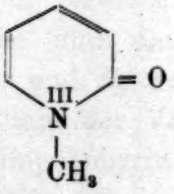
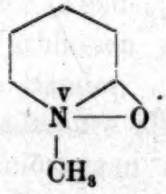
Zur Constitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen;

von

Hermann Decker.

Die Frage nach der Constitution der Alkyl-Pyridone, -Chinolone, -Acridone u. s. w. hat, seitdem diese Körper leicht zugänglich geworden sind und als Ausgangsmaterial für α- und γ-Derivate[6]) dienen, verschiedentlich Besprechung gefunden. Abweichend von den älteren, allgemein in die Handbücher übergegangenen Structurformeln I und III von Conrad und Limpach[1]), Knorr[2]), Bechmann und Balzer[3]), Graebe und Lagodzinsky[4]) u. A.[5]), die in der Nomenclatur dieser Körperklasse durchschlagend zum Ausdruck gekommen sind, haben sich Stimmen erhoben, die für hierher gehörende Verbindungen die Formel mit einem Brückensauerstoff II und IV als wahrscheinlicher erklärten.

I γ-Pyridone II 

III  α-Pyridone IV 

[1]) O. Fischer, Ber. **31**, 609; **32**, 1297 u. O. Fischer u. Demeler, Ber. **32**, 1307.

[2]) Chinaldon, Ber. **20**, 956.

[3]) Lepidon, Ann. Chem. **236**, 106.

[4]) Pyridon, Ber. **20**, 3144.

[5]) Acridon, Ber. **25**, 1734; Phenantridon, Ann. Chem. **276**, 248.

[6]) Chinolon Isochinolon Acridon, Dies. Journ. [2] **45**, 47.

Indem ich schematisch blos die Formeln für Methylpyridone schreibe, verweise ich behufs Einzelanwendung der hier entwickelten Anschauungen auf die übrigen Verbindungen der besprochenen Körperklassen, die ja alle den Pyridinring enthalten, auf die ausführlichen Abhandlungen von O. Fischer[1]), die eine eingehende Darstellung der Frage enthalten.

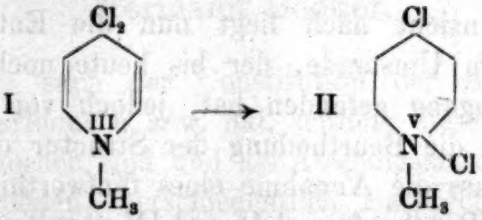
Meiner Ansicht nach liegt nun die Entscheidung der Frage in einem Umstande, der bis heute noch nicht in die Discussion Eingang gefunden hat, jedoch von bestimmender Bedeutung für die Beurtheilung der Structur dieses Körpers ist, nämlich, dass die Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms mit der Brückenformel II und IV vorwiegend zusammenhängt, d. h. die Pyridone sind, sobald sie keinen Ketonsauerstoff enthalten, quaternäre Ammoniumverbindungen. Dieses widerspricht aber durchaus ihrem Verhalten in der Wärme: Sie destilliren alle unzersetzt und sind selbst bei höherer Temperatur recht beständig (Methylchinolon siedet bei 325° unter sehr geringer Zersetzung). Dieses Verhalten ist aber blos mit der Ketonformel vereinbar, die ja überhaupt als die stabilere erkannt werden muss. Da wir aber in keinem Falle die Existenz zweier isomeren Verbindungen neben einander, von denen jeder eine der discutirten Formeln zukommen könnte, beobachtet haben, so liegt kein Grund vor, in irgend einem Falle eine andere als die Ketoformel anzunehmen.

Ist die Thatsache der Existenz in Dampfform also an und für sich ausreichend, die Ketonformel zu begründen, so will ich doch zeigen, dass die scheinbar in einigen Fällen für die andere Auffassung sprechenden Beobachtungen ebenfalls im Sinne dieser Formel zu deuten sind.

O. Fischer hat die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf unsere Körperklasse als Ausgangspunkt für die Beurtheilung der Frage nach der Form des Sauerstoffs in ihnen gewählt. Allein diese Speculation setzt die Existenzfähigkeit von Verbindungen der Formel I voraus, die nichts weniger als bewiesen ist, ja durchaus unwahrscheinlich erscheint, da derartige Körper eine durch die Verwandtschaft des Chlors zum

[1]) O. Fischer, Ber. **31**, 609; **32**, 1297 u. O. Fischer u. Demeler, Ber. **32**, 1307.

Stickstoff bedingte Umwandlung erleiden müssen, d. h. in die Chlormethylate der einfach chlorirten Basen übergehen werden. Solange die Möglichkeit, die labile Form I zu erhalten, nicht nachgewiesen ist, und ihre Beständigkeit bei den Reactionsbedingungen von O. Fischer nicht ausser Zweifel ist, ist es ganz in der Ordnung, wenn aus den Ketonverbindungen die Chlormethylate entstehen:



Wahrscheinlich wirkt aber das Phosphorpentachlorid gar nicht auf die freien Pyridone, sondern auf eine doppelsalzartige Verbindung von Pyridon und Phosphorpentachlorid ein, deren Bildung angesichts der Leichtigkeit, mit der Stickstoffbasen derartige Verbindungen eingehen, zu vermuthen ist. Nun nehmen wir ja in den Salzen der Pyridone einen Phenolsauerstoff an. Von diesem Standpunkte aus wäre nicht einmal die oben erwähnte Umlagerung zur Erklärung der Bildung von Chlormethylaten nothwendig.

O. Fischer wies nun durch einwandfreie Versuche nach, dass ein Unterschied in der Art der Reactionsprodukte bestehe, je nachdem α-Pyridone oder γ-Pyridone zur Anwendung kommen, indem im ersteren Falle die Pyridin- etc. chloride, im zweiten Falle deren Chlormethylate entstehen. Allein weitere Versuche desselben Forschers über die Beständigkeit des Jodmethylates des α-Chlorchinolins[1]) lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass im ersten Falle nur deshalb die Chlormethylate nicht erhalten werden, weil dieselben unter den Reactionsbedingungen Chlormethyl abspalten mussten. Es besteht also durchaus kein principieller Unterschied in dem Verhalten der beiden isomeren Körperklassen, der irgend wie auf eine verschiedene Structur hinweisen würde. Die Erklärung der Thatsache, warum die α-Chlormethylate sich leichter, d. h. bei niedrigeren Temperaturen zersetzen, als die Jodmethylate, ist darin zu suchen, dass die negative Gruppe in α-Stellung auf den Stickstoff einen grösseren Einfluss ausübt als die in γ-Stellung.

---

[1]) Ich habe vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass α-Bromchinolinjodmethylat sich mit der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Rückbildung von Bromchinolin zersetzt, und zwar viel leichter als andere Jodmethylate. Es scheint, dass bei dieser Reaction das Licht eine grosse Rolle spielt.

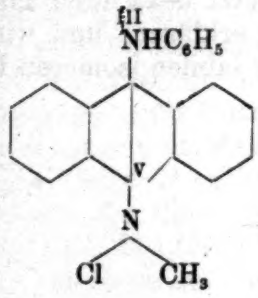
[2]) Ber. **30**, 925.

Die Arbeiten L. Knorr's über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Jodmethyl auf α- und γ-Chinolone widersprechen ebenfalls der Annahme eines Brückensauerstoffs und fünfwerthigen Stickstoffs. Denn eine Ammoniumverbindung bot keine Veranlassung, unter diesen Umständen zu reagiren.

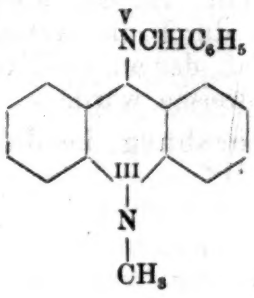
Die Bildungsweise der Alkylpyridone aus den Jodalkylaten durch Oxydation der aus den Ammoniumhydroxyden durch Umlagerung entstehenden Oxydihydrobasen lässt sich mit einer Brückensauerstofformel nicht in Einklang bringen. Es ist ja dies eine einfache Oxydation des sekundären Alkohols zum Keton. Natürlich hat diese Ueberlegung für γ-Pyridone und γ-Chinolone keine Anwendung, da solche ja auf diesem Wege nicht entstehen, wohl aber gilt sie für die N-Alkylacridone, für welche O. Fischer die Brückenformel an Stelle der Ketoformel eingeführt hat. Die starke Fluorescenz dieser Verbindungen im Gegensatz zu Acridin spricht auch nach der Regel von Richard Meyer, die für fluorescirende Verbindungen eine Ketongruppe zwischen zwei Phenylgruppen annimmt, für die Ketoformel.

Ich will noch kurz andeuten, wie die Verbindungen aus Chlorpyridin- und aus Chloracridinchlormethylaten[1]), durch Einwirkung von Anilin resp. Naphtylamin erhalten, aufzufassen sind.

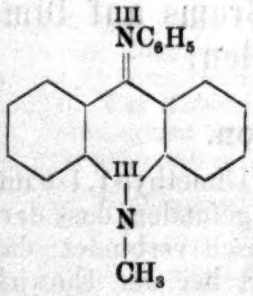
I



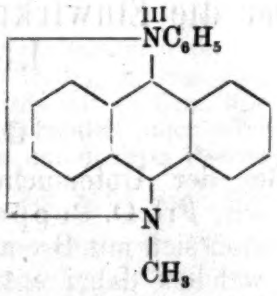
II



III



IV



Für die Entscheidung zwischen I und II als Formel für die HCl-Salze fehlen Anhaltspunkte. Dagegen halte ich für die sauerstofffreie, dem Methylacridon entsprechende Base die

[1]) Roser, Ann. Chem. 282, 373.

Formel III gegenüber der Fischer'schen IV für wahrscheinlich, denn man müsste ja mit letzterer annehmen, dass bei der Salzbildung eine Stickstoff-Stickstoffbindung gesprengt wird. Die Lösung der Sauerstoff-Stickstoffbindung bei der Salzbildung aus dem Methylacridon (und analogen Basen) in der Brückenformelauffassung hat ja vom theoretischen Standpunkte nichts gegen sich. Es ist aber nicht zulässig, ohne weiteres die Eigenschaften eines Brückensauerstoffatoms auf einen Phenylimidorest, der mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist, zu übertragen.

Bei der Rückbildung der Base IV aus dem Salze I müsste die Anhydrisirung des Wasserstoffatoms der Anilidogruppe mit dem Ammoniumhydroxyd angenommen werden. Eine derartige Reaction ist aber nie beobachtet worden. Bei der Annahme der Chinonformel III würde die Salzbildung, falls man für das Salz Formel I annimmt, der Salzbildung der Alkylpyridone, z. B. des Methylacridons analog verlaufen; zieht man aber für das Salz die Formel II vor, so findet dessen Bildung aus der Base III in normaler und denkbar einfachster Weise statt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass vom theoretischen Standpunkte aus eine Verbindung, wie sie durch die Brückenformel ausgedrückt wird, wohl bei geringer Temperatur existenzfähig sein könnte. Es sind aber die bis jetzt bekannten Thatsachen durchaus durch die Ketonformel zu erklären, und wir kennen keinen Fall, der auf die Existenz einer labilen isomeren Brückenform hinweisen würde.

Petersburg, im Juli 1900.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen;

von

G. Gustavson.

Bei der Untersuchung über Dimethyl-1,1-trimethylen[1]) haben wir, Frl. O. Popper und ich, gefunden, dass der Kohlenwasserstoff sich mit Brom sehr energisch verbindet; das Bromid aber, welches dabei entsteht, liefert bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, sondern Trimethyläthylen. Wir haben für das Bromid die Constitution $(CH_3)_2CBr.CH_2CH_2Br$ angenommen und die

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 458.

Frage nicht weiter untersucht. Die Annahme stand im Einklang mit den Angaben von W. Ipatieff, welcher gefunden hat, dass das Bromid von oben bezeichneter Constitution bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol Trimethyläthylen liefert.[1])

Jetzt aber hat W. Ipatieff in seine früheren Angaben einige Correcturen eingeführt. Er hat gefunden, dass das Bromid von obiger Constitution, mit Zinkstaub und Alkohol behandelt, kein Trimethyläthylen, sondern Isopropyläthylen liefert.[2]) Um die Frage nach der Constitution unseres Bromids zu entscheiden, habe ich folgende Versuche ausgeführt.

Bei der Destillation des Bromids, welches durch Hinzutröpfeln von Brom zu dem abgekühlten Dimethyltrimethylen[3]) dargestellt wurde, hat sich herausgestellt, dass die Hauptportion unter partieller Zersetzung bei 170°—175° siedete.

Die Analyse ergab für 0,1652 Grm. 0,266 Grm. AgBr, d. h. 68,51 % Br; die Theorie fordert für $C_6H_{10}Br_2$ 69,56 % Br.

Das Bromid gab bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol den Kohlenwasserstoff, welcher bei 34°—36° siedete. Kochpunkt des Bromids, sowie die Resultate der Reaction Zinkstaub und Alkohol zeigten, dass das Bromid nichts anderes als Trimethyläthylenbromid, $(CH_3)_2CBrCHBr.CH_3$, war; aber es fragte sich, wie konnte dieses Bromid aus Dimethyltrimethylen und Brom entstehen?

Für die Lösung der Frage war die Beobachtung von Bedeutung, dass die am niedrigsten (100°–120°) siedenden Portionen, die beim Fraktioniren des Bromids erhalten wurden, mit Brom sehr energisch unter Entwicklung von Bromwasserstoff reagirten. Daraus entsprang die Voraussetzung, dass diese niedrig siedenden Portionen, vielleicht nebst anderen bromhaltenden Verbindungen, das Produkt der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dimethyltrimethylen, $(CH_3)_2CBr\,CH_2.CH_3$, enthalten, und dass bei der Einwirkung von Brom auf dasselbe Trimethyläthylenbromid entsteht.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 292. [2]) Das. **32**, 3.

[3]) Bei der Darstellung von Dimethyltrimethylen für diese Arbeit habe ich aus 44 Grm. Bromid, $(CH_3)_2C.(CH_2Br)_2$, 9 Grm. Kohlenwasserstoff erhalten. Der Kohlenwasserstoff wurde mit 45 Ccm. 3procent. Lösung von Permanganat 24 Stunden lang behandelt unter öfterem Schütteln. Es war nach dieser Zeit noch viel unreducirtes Permanganat geblieben. Der Kohlenwasserstoff siedete bei 21°. Spec. Gew. bei $\frac{17°}{4°}$ wurde gefunden = 0,6619. Lichtbrechungsvermögen für das Na-Licht war bei 17°—59°, d. h. $n = 1{,}36869\ldots$ $\mathfrak{M} = 23{,}84$. Die früheren von uns gegebenen Daten (Siedep. 21°, Spec. Gew. bei $\frac{20°}{4°} = 0{,}6604$, $\mathfrak{M} = 23{,}73$) sind also durch diese neuen bestätigt. Die nach diesen Daten gefundene molekulare Dichtigkeit des Dimethyltrimethylens (205,1) stimmt nicht mit der berechneten nach der Formel von J. Kanonikow (213), Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 573 und Chem. Centr. 1899, II, 858.

Um diese Voraussetzung zu prüfen, habe ich Dimethyltrimethylen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (61,45% HBr) geschüttelt. Die Reaction vollzieht sich sofort unter starker Erwärmung. Das erhaltene Bromür zeigt denselben Kochpunkt (108°—109°), wie das von A. Wyschnegradsky dargestellte Bromür des Dimethyläthylcarbinols, $(CH_3)_2CBr.CH_2CH_3$; Brom wirkt auf dieses Bromür auch sofort und sehr energisch, unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Als ich das entstandene Bromid mit Zinkstaub und Alkohol zersetzte und den Kohlenwasserstoff mit rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelte, habe ich das Jodür vom Sdp. 125°—126°, $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$, erhalten.

Es addirt sich also bei der Einwirkung des Broms auf Dimethyltrimethylen zu dem letzteren kein Brom, sondern Bromwasserstoff. Brom aber wirkt nur substituirend. Die Reaction beginnt, indem sich Spuren von Bromwasserstoff bei dem Zusammenbringen von Brom mit Dimethyltrimethylen bilden. Die Reaction entwickelt sich aber sehr rasch. Durch Bromwasserstoff wurde das Dimethyltrimethylen zersprengt, Brom aber wirkt sogleich auf entstandenes Bromür, indem sich neue Mengen von Bromwasserstoff bilden. Wenn man für die Reaction auf 1 Mol. Dimethyltrimethylen 1 Mol. Brom nimmt, so bleibt immer in Folge des partiellen Entweichens von Bromwasserstoff ein Theil des gebildeten Bromürs, $(CH_3)_2CBr.CH_2CH_3$, zurück, und dessen Anwesenheit im Produkt der Reaction erklärt den Gang derselben.

Es existirt eine bemerkenswerthe Analogie zwischen den Reactionen von Brom auf Trimethylen einerseits und auf Dimethyltrimethylen andererseits. In beiden Fällen bewirkt der sich seit den ersten Momenten der Reaction entwickelnde Bromwasserstoff die Sprengung der Kohlenwasserstoffe und öffnet dadurch einen Weg für Nebenreactionen, Trimethylen aber widersteht der Einwirkung von Bromwasserstoff viel besser, als Dimethyltrimethylen, und ausserdem wirkt Brom auf Propylbromid unvergleichbar langsamer, als auf das Bromür des Dimethyläthylcarbinols. Von diesen Umständen hängt es ab, dass Propylenbromid und Trimethyläthylenbromid in so verschiedenen relativen Mengen sich bei beiden Processen bilden. Ich halte aber gar nicht für unwahrscheinlich, dass später bei Arbeiten unter anderen Bedingungen, oder mit grösseren Mengen von Dimethyltrimethylen auch das normale Produkt der Einwirkung des Broms auf diesen Kohlenwasserstoff gefunden wird.

Laboratorium der Frauenhochschule zu St. Petersburg,
22. Aug./4. Sept. 1900.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen;

von

G. Gustavson.

Durch die Anwesenheit mancher Körper wird die Reaction zwischen Trimethylen und Brom sehr beschleunigt. In dieser Richtung wirken nicht nur solche Körper, wie Aluminiumbromid und -chlorid, Ferrichlorid, Zinkchlorid, Jod, sondern auch einige Brommetalle in wässriger Lösung, sowie auch Bromwasserstoffsäure. Diese Eigenschaft der Bromwasserstoffsäure hat besonders meine Aufmerksamkeit in Anspruch genommen. Indem ich die Reaction zwischen Brom und Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen studirte, habe ich bemerkt, dass scharf getrocknetes Trimethylen und Brom nur sehr träge auf einander einwirken; einige Tropfen Wasser befördern aber die Reaction merklich. Man konnte vermuthen, dass eigentlich nicht Wasser, sondern Bromwasserstoffsäure auf die Reaction beschleunigend wirkte, weil das Wasser nach der Reaction immer Bromwasserstoff enthielt. Auf solche Weise kam ich dazu, die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure während der Reaction zwischen Brom und Trimethylen zu versuchen. Wenn man Brom mit sehr kleinen Quantitäten von Bromwasserstoffsäure ($HBr + 5H_2O$) mischt, z. B. auf 12 Grm. Brom 0,3 Ccm. Bromwasserstoffsäure, und in diese Mischung einen Strom von Trimethylen leitet, so beobachtet man, dass das Trimethylen von Brom unter starker Erwärmung des letzteren und ebenso vollständig wie Propylen absorbirt wird.[1]) Die Energie der Reaction nimmt aber bald ab und Brom lässt später einen Theil von Trimethylen durchgehen. Die Ursachen dieser Erscheinung, welche später näher erörtert werden, liegen nicht in einer Ausnutzung von Bromwasserstoffsäure. Dieselbe

[1]) Die Reaction gelingt nur mit ganz chlorfreiem Brom. Um das Brom zu reinigen, schüttelt man dasselbe mit Bromwasserstoffsäure ($HBr + 5H_2O$), wäscht mit Wasser, trocknet und destillirt, das bei 59° bis 60° Uebergehende auffangend.

bleibt immer und nimmt sogar am Ende der Reaction zu. Andere Reactionsprodukte sind: Trimethylenbromid, Propylenbromid, deren weiteren Bromirungsprodukte und kleine Mengen von Propylbromid.

In der folgenden Tabelle sind die Versuche zusammengestellt, die ausgeführt wurden, um den Einfluss der Concentration und der Menge der zum Brom zugefügten Bromwasserstoffsäure auf den Process zu bestimmen, sowie einige andere sich hieran schliessende Versuche.

Nr. der Versuche	Menge des genommenen Bromsin Grm.	Volumen der hinzugefügten Bromwasserstoffsäure in Ccm.	Der in der Säure enthaltene HBr in Grm.	Der nach dem Versuch gefundene HBr in Grm.	Das durchgeleitete Trimethylen in Ccm.	Dauer des Durchleitens	Menge des erhaltenen Oeles in Grm.	Besondere Bemerkungen
I	12	—	—	0,0189	2000	1 St. 30 M.	0,7	
II	12	—	—	0,010	1750	1 „ 30 „	0,85	bei 60°
III	12	—	—	0,0819	2000	1 „ 30 „	1,75	Es waren 0,3 Ccm. H_2O hinzugefügt
IV	12	0,3	0,082	0,246	1750	1 „ 30 „	3,25	
V	12	0,3	0,215	0,251	1750	1 „ 30 „	4,00	
VI	12	1,0	0,694	0,6901	1750	1 „ 30 „	3,60	
VII	12	2,0	1,388	Nicht bestimmt	1750	1 „ 30 „	2,90	
VIII	12	3,0	2,082	1,774	1750	1 „ 50 „	2,65	
IX	12	0,13	0,0868	0,1253	1750	1 „ 50 „	3,4	
X	12	1 Tropfen	0,0144	0,0468	1750	1 „ 50 „	1,3	
XI	12	0,3	0,215	Nicht bestimmt	1750	1 „ 15 „	3,9	

Aus den angeführten Versuchen ist ersichtlich, 1. dass man, um die grösste Ausbeute von Bromiden aus Trimethylen zu erhalten, zu 12 Grm. Brom 0,1—1,0 Ccm. Bromwasserstoffsäure ($HBr + 5H_2O$) hinzufügen muss. Die vortheilhafteste Menge befindet sich übrigens in der Mitte zwischen diesen Zahlen und ist jedenfalls nicht weit von 0,3 Ccm. (für 12 Grm. Br) entfernt, welche Menge ich auch nach den ersten Versuchen beibehalten habe. 2. Benutzt man anstatt der Säure $HBr + 5H_2O$ das gleiche Volumen Säure geringerer Concentration, so wird die Einwirkung des Broms schwächer. 3. Nimmt man anstatt schwacher Säure das gleiche Volumen Wasser,

so vermindert sich die Einwirkung des Broms noch mehr. 4. Lässt man jedoch das Wasser ganz weg, so erweist sich die Einwirkung als noch schwächer.

Die in der Tabelle angeführten Versuche sind mittelst Durchleitens von Trimethylen[1]) durch Brom ausgeführt. Es sei bemerkt, dass beim Durchleiten von Trimethylen durch Lösungen von Brom in Bromwasserstoffsäure sich diese in zwei nicht mischbare Schichten theilen, von welchen die obere, wässrige, fast die ganze Bromwasserstoffsäure enthält. Das Brom jedoch und die Produkte der Einwirkung von Brom auf Trimethylen sind so auf die beiden Schichten vertheilt, dass sich die Hauptmasse der Bromide in der unteren, die Farbe von Brom zeigenden Schicht befindet. Es wurde ferner beobachtet, dass beim fortgesetzten Leiten von Trimethylen durch die Schichten die untere sich vergrösserte, die obere aber sich verringerte. Mit dieser Veränderung der Volume macht sich eine Abnahme der Reactionsenergie durch Sinken der Temperatur der Mischung, wie durch bedeutend geringere Absorption des durchgeleiteten Trimethylens bemerkbar.

Ueber den Verlauf des Absorptionsprocesses in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure kann man sich aus folgenden Versuchen eine Vorstellung machen:

XII. Gemischt wurden 24 Grm. Brom und 0,4316 Grm. HBr in Form von Bromwasserstoffsäure $HBr + 5H_2O$ (ungefähr 0,6 Ccm.). In Folge der durch Brom verursachten dunklen Färbung der beiden Schichten sind dieselben nur schwer zu unterscheiden. Im Ganzen wurden 2 Liter Trimethylen durchgeleitet, jedes Liter in 40 Min., aber nur die ersten 650 Ccm. wurden vollständig vom Brom absorbirt; über die Hälfte des zweiten Liters blieb unabsorbirt. Hierbei sank auch die Temperatur des Broms. Nach dem Versuche bestand die Flüssigkeit aus zwei Schichten; die untere war viel stärker von Brom gefärbt, als die obere, deren Volumen

[1]) Die Gewinnung und die Reinigung des Trimethylens wurden auf die Weise in einer Operation vereinigt, dass man das nach meiner Methode direct aus dem käuflichen Trimethylenbromid erhaltene Gas vor dem Eintritt in den Gasometer durch trocknes Brom und dann durch Natronlauge und durch ein Controlrohr mit verdünnter Permanganatlösung leitete.

sich verringert hatte. Die ganze Flüssigkeit wurde mit Wasser bearbeitet, und im Ganzen wurden mit dem im zweiten Gefäss vom Wasser zurückgehaltenen 0,5523 Grm. HBr gefunden. Die nach dem Waschen mit Wasser gebliebene, homogene, stark durch Brom gefärbte Flüssigkeit (die untere Schicht) wurde in zwei Theile von je 11,5 Grm. getheilt. Aus dem einen wurde durch Bearbeitung mit Natronlauge ein Oel ausgeschieden, dessen Gewicht 4,15 Grm. betrug. Der andere Theil wurde mit 0,3 Ccm. Bromwasserstoffsäure, $HBr + 5H_2O$, versetzt und langsam ein Liter Trimethylen durchgeleitet, wonach aus dieser Portion 5 Grm. Oel gewonnen wurden. Folglich fährt das Trimethylen fort, mit Brom zu reagiren, jedoch unvergleichlich langsamer, als zu Beginn des Versuches, wo das Gas vollständig und mit starker Wärmeentwicklung vom Brom absorbirt wurde.

XIII. Zur Bestimmung des Erhitzungsgrades des Broms während der ersten Periode der Reaction, wurden 12 Grm. Brom und 0,3 Ccm. $HBr + 5H_2O$ mit einem kleinen Thermometer zusammen in den Absorptionsapparat, ein mit eingeschliffenem Stöpsel mit Röhren versehenes Reagensglas, gethan. In 20 Min. wurden 225 Ccm. Trimethylen hindurchgeleitet. Bei einer Aussentemperatur von 18° erhitzte sich das Brom bis 47°. In der Messröhre hatten sich 12,5 Ccm. unabsorbirtes Gas gesammelt, welches beim Anzünden nicht aufflammte. An Oel wurde 1,3 Grm. gewonnen.

XIV. Der Versuch wurde wiederholt zwecks Lösung der Frage: bleibt während der ersten Periode des Durchleitens von Trimethylen durch Brom und Bromwasserstoffsäure brennbares Gas unabsorbirt oder nicht? Zu diesem Zweck wurde das Luftvolumen in den mit Brom und mit Natronlauge gefüllten Apparaten bis auf ein Minimum beschränkt und vor dem Versuche durch die Trockenröhren Trimethylen längere Zeit geleitet. Durch 20 Grm. Brom und 0,5 Ccm. $HBr + 5H_2O$ wurden in einer halben Stunde 500 Ccm. Trimethylen geleitet. In der Messröhre hatten sich 8 Ccm. Gas gesammelt, welches nicht aufflammte. An Oel wurden 2,9 Grm. gewonnen.

Folglich wird zu Beginn des Durchleitens das Trimethylen vollständig von den besagten Mischungen von Brom

und Bromwasserstoffsäure absorbirt. Unabsorbirt entweicht nur Luft.

Als ich zu Anfang dieses Jahres mit den oben angeführten Versuchen beschäftigt war, erschien eine Abhandlung von K. Auwers und O. Anselmino[1]), aus welcher hervorging, dass ein Gemisch von Brom und Bromwasserstoffsäure die Abspaltung von Methylgruppen aus den bromirten Homologen des Phenols bewirkt. So z. B. entsteht durch Einwirkung dieses Gemisches bei Zimmertemperatur aus Dibrompseudocumenol, $C_6(CH_3)_3Br_2OH$, Tribromxylenol, $C_6(CH_3)_2Br_3OH$. Es hat hier folglich eine der seltenen, tiefgreifenden Reactionen stattgefunden, die sonst nur durch so stark wirkende Reagentien, wie Antimonpentachlorid, Chlor- oder Bromaluminium, hervorgerufen werden, oder die nur bei sehr hoher Temperatur vor sich gehen. Bemerkenswerth ist, dass der Bromwasserstoff bei diesen Reactionen unbedingt in wässriger Lösung verwandt werden muss: wasserfreier Bromwasserstoff und Brom sind nicht im Stande, besagte Abspaltung sogar bei einer Temperatur von über 100° hervorzurufen.

Obgleich die Untersuchungen von Auwers und Anselmino auf einem ganz anderen Gebiete liegen wie die meinigen, so findet sich doch bei den einen wie bei den anderen in erster Linie die bisher nicht bemerkte Abhängigkeit der Einwirkungsenergie des Broms auf einige organische Verbindungen von der Gegenwart der Bromwasserstoffsäure. Ich nehme an, dass die beobachtete Abhängigkeit durch die Entstehung einer Verbindung (möglicher Weise auch mehrerer Verbindungen) von Brom und Bromwasserstoff bedingt wird. Es reagirt demnach nicht freies Brom, sondern das Brom der sich bildenden Verbindungen (HBr_3, HBr_5 ....), und die Rolle des Bromwasserstoffs in diesen Reactionen ist in ihren Hauptzügen analog der von Aluminiumbromid und einigen anderen die Reactionen organischer Verbindungen fördernden Substanzen.[2]) Der Unterschied besteht darin, dass in dem zu betrachtenden Falle die Substanz nicht die Activität der organischen Verbindung erhöht, indem sie sich mit ihr verbindet, sondern die

[1]) Ber. 32, 3587.
[2]) M. Nencki, Ber. 32, 2414.

des Broms, und zwar auch dadurch, dass sie eine Verbindung mit ihm eingeht. Das ändert jedoch die Sache nicht, und in dieser Hinsicht kann man den Bromwasserstoff in wässriger Lösung zu den übrigen Reactionserregern zählen. Er wirkt nach Art der Fermente, indem er nach und nach die mit ihm verbundene Substanz abgiebt und sie so allmählich in die Reaction einführt; er selbst bleibt aber zuletzt in Form und Gewicht unverändert zurück, soweit dies nicht durch Nebenreactionen verhindert wird.

Wenn die ausgesprochene Voraussetzung richtig ist, so muss die Energie der Reaction sich in directer Abhängigkeit von Bedingungen befinden, die eine reichliche Bildung und schnelle Erneuerung von Verbindungen zwischen Brom und Bromwasserstoffsäure erlauben. Dass eine solche Abhängigkeit vorhanden sei, stellte sich bei der Untersuchung von Ursachen der Reactionverlangsamung heraus. Diese Ursachen liegen nicht am Mangel an Bromwasserstoffsäure, oder am Brommangel, sondern darin, dass sich diese Substanzen in verschiedenen Schichten concentriren. Wenn man durch eine gesättigte Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, in der sich folglich Verbindungen dieser beiden Körper befinden, Trimethylen leitet, so theilt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Bromiden und der Anwesenheit von Wasser in zwei Schichten. Hiermit wird der Anfang gemacht zur Scheidung der Bromwasserstoffsäure (die obere wässrige Schicht) vom Brom (untere Schicht). Die Bedeutung dieser Erscheinung besteht darin, dass ein Theil des Broms, welcher, vermischt mit der Bromwasserstoffsäure, durch seine Anwesenheit die Dissociation der Verbindungen HBr_3 u. s. w. beschränkt, jetzt sich in der unteren Schicht concentrirt. Je weiter der Process vorschreitet, eine um so grössere Menge von Bromiden bildet sich, und um so mehr freies Brom tritt aus der oberen Schicht (in der die Bromwasserstoffsäure zurückbleibt) in die untere. Die Dissociation der Verbindungen von Brom und Bromwasserstoffsäure wächst und parallel hiermit nimmt die Energie der Reaction ab. Zu dieser Ursache der Verlangsamung der Reaction tritt noch eine andere: das Trimethylen reagirt mit den restirenden Verbindungen von Brom und Bromwasserstoffsäure und zerstört sie. Ihre Entstehung

wird dadurch sehr gehemmt, dass sich das Brom in der anderen Schicht befindet. Wir haben es mit der Störung des Gleichgewichts zwischen zwei flüssigen Phasen zu thun: die Wiederherstellung des gestörten Gleichgewichts erfordert in solchen Fällen Zeit.

Man kommt zu demselben Schluss über die Bedeutung der Verbindungen von Brom mit Bromwasserstoffsäure für die Reaction, wenn die Flüssigkeit von Anfang an in zwei Schichten getheilt ist, d. h. wenn ein Ueberschuss von Brom vorhanden ist. Die obere Schicht erscheint dann als gesättigte Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, die untere als ebenfalls gesättigte Lösung von Bromwasserstoffsäure in Brom; diese letzte Schicht besteht aus fast reinem Brom, da Bromwasserstoffsäure sich nur sehr schwer in Brom löst. Zu Beginn der Reaction geht die Wiederherstellung des durch das Durchleiten des Trimethylens gestörten Gleichgewichts zwischen den zwei Phasen recht rasch vor sich, in Folge des Vorhandenseins der aus Brom bestehenden unteren Schicht. Dieses ist die Periode der erhöhten Einwirkungsenergie des Broms auf Trimethylen, wobei dieses Gas vollständig vom Brom absorbirt wird und die Temperatur der Mischung rasch steigt. Doch in dem Maasse, als die Bildung von Bromiden vorschreitet, verlangsamt sich die Reaction in Folge der Ursachen, welche schon früher betrachtet und erklärt wurden.

Die oben ausgesprochenen Ansichten werden durch die folgenden Versuche bestätigt.

XV. Die Bestimmung der Löslichkeit von Brom in Bromwasserstoffsäure wurde nach W. F. Alexejew in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt: 5,445 Grm. Br (die Analyse des Broms ergab 100,2 % Br) und 0,6404 Grm. $HBr + 5H_2O$ (die Säure war durch Destillation gereinigt und enthielt 47,3 % HBr) gaben bei Zimmertemperatur homogene Lösung. Beim Erhitzen im Wasserbade wurde das Erscheinen des ersten Tropfens bei 34° bemerkt, so dass bei dieser Temperatur 100 Thle. Bromwasserstoffsäure 850,2 Thle. Brom lösen, oder die Lösung enthält 4,97 % HBr. Die Löslichkeit des Broms in Bromwasserstoffsäure vermindert sich also bei Erhöhung der Temperatur, — natürlich in Folge der Dissociation der Verbindungen von Bromwasserstoffsäure mit Brom. Ein anderes

Mal wurde die Löslichkeit bei 18° durch Schütteln eines Ueberschusses von Brom mit Bromwasserstoffsäure bestimmt; 2,3567 Grm. der oberen Schicht gaben nach Entfernung des Broms durch Erhitzen mit Wasserstoff 0,1145 Grm. HBr, d. h. 4,86 % HBr. Die Bromwasserstoffsäure löst sich in Brom sehr wenig. Brom nimmt bei 18° nur 0,11 % HBr in Form von $HBr + 5H_2O$ auf. In 14,18 Grm. Lösung wurden nur 0,0162 Grm. HBr gefunden.

XVI. Um die Veränderungen des Volumens und der Zusammensetzung der Schichten zu bestimmen, wurden folgende Versuche gemacht. In eine 13,4 Grm. betragende, bei 18° gesättigte Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, was einer Brommenge von 12 Grm. entspricht, wurden 1750 Ccm. Trimethylen in 1 St. 20 Min. hindurchgeleitet. Nach der Operation sind in der Flüssigkeit zwei Schichten bemerkbar. Das Volum der ganzen Flüssigkeit beträgt 5,8 Ccm., das der oberen Schicht 1,8 Ccm. Die Analyse der oberen Schicht ergab für 0,6422 Grm. 0,0949 HBr, d. h. 14,7 % HBr (vor dem Durchleiten des Trimethylens enthielt die homogene Lösung 4,86 % HBr). An Oel wurden 3,55 Grm. gewonnen.

XVII. Genommen wurden 9,102 Grm. Brom und 0,388 Grm. $HBr + 5H_2O$, d. h. das Verhältniss des Broms zur Säure ist dasselbe wie von 12 Grm. Brom zu 0,34 Ccm. $HBr + 5H_2O$. Das Gemisch wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 18° geschüttelt und dann in einen engen Messcylinder ausgegossen. Das Volum der ganzen Flüssigkeit betrug 3,2 Ccm., das der oberen Schicht 1,3 Ccm. Folglich nimmt bei dem Verhältniss von Brom zu Bromwasserstoffsäure, bei welchem die Absorption des Trimethylens sehr energisch verläuft, die obere Schicht mehr als ein Drittel des ganzen Flüssigkeitsvolums ein. Darauf wurden durch 12 Grm. Brom und 0,3 Ccm. Bromwasserstoffsäure ein Liter Trimethylen geleitet. Nach Beendigung des Durchleitens betrug das Volum der Flüssigkeit 3,8 Ccm., und das der oberen Schicht hatte sich auf 0,5 Ccm. reducirt. Der Bromwasserstoffgehalt derselben war jedoch stark gestiegen. 0,6463 Grm. der oberen Schicht ergaben 0,1009 Grm. HBr, d. h. 15,6 %. An Oel wurden 3 Grm. gewonnen.

XVIII. Zur Entscheidung der Frage, wie gross die Menge der Bromide ist, die beim Durchleiten von Trimethylen durch

die untere Schicht entstehen, wurde ein besonderer Versuch angestellt. Durch 12 Grm. mit Bromwasserstoffsäure gesättigten und 0,1 % HBr enthaltenden Broms wurden 1750 Ccm. Trimethylen geleitet; es wurden 1,85 Grm. Oel gewonnen. Folglich ergiebt das getrennte Durchleiten durch die obere und die untere Schicht der Combination von 12 Grm. Br und 0,3 Ccm. $HBr + 5H_2O$ in der Summe eine geringere Menge von Bromiden, als das Durchleiten von Trimethylen durch das Gemisch der beiden Schichten. Hieraus folgt, dass die Rolle der unteren Schicht hauptsächlich in dem Hinzutreten von Brom zu Bromwasserstoffsäure der oberen Schicht besteht (in den ersten Momenten der Reaction), d. h. dass die Reaction durch die Verbindungen der Bromwasserstoffsäure mit Brom bewirkt wird.

XIX. Auf meine Veranlassung wurden in unserem Laboratorium von Frau L. Kaufmann Versuche über die Bromirung von Benzol in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure angestellt. Die Versuche wurden bei 25° im Thermostat ausgeführt; Dauer des Erhitzens 2 Stunden; das von der Reaction nicht verbrauchte Brom wurde durch Titriren des von ihm ausgeschiedenen Jodes bestimmt. Beim Hinzufügen von Benzol scheidet sich jedoch die Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure sofort in zwei Schichten, was, wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, eine erhöhte Dissociation der Verbindungen von Bromwasserstoffsäure mit Brom zur Folge hat. Desswegen sind die folgenden Versuche kaum genügend für eine Schlussfolgerung in dem Sinne, dass die Bromwasserstoffsäure auf die Reaction zwischen Brom und Benzol nicht stark fördernd einwirken kann. Die Versuche ergaben folgende Resultate: 1. Es wurden angewandt 0,5096 Grm. Br, 0,2534 Grm. C_6H_6 und 0,027 Grm. $HBr + 5H_2O$; in die Reaction waren eingetreten 0,0633 Grm. Br, d. h. 12,4 %. 2. 0,4994 Grm. Br, 0,2506 Grm. C_6H_6 und 0,027 Grm. $HBr + 5H_2O$; in die Reaction waren eingetreten 0,0695 Grm. Br, d. h. 13,9 %. 3. 0,9498 Grm. Br, 0,4756 Grm. C_6H_6 und 0,0628 Grm. $HBr + 5H_2O$; in die Reaction waren eingetreten 0,1167 Grm. Br, d. h. 12,3 %. 4. 0,564 Grm. Br, 0,2734 Grm. C_6H_6 und 0,0484 Grm. H_2O; in die Reaction waren eingetreten 0,0637 Grm. Br, d. h. 11,2 %. 5. 0,5806 Grm. Br, 0,2796 Grm. C_6H_6 und 0,035 Grm. H_2O;

in die Reaction waren eingetreten 10,3 % Br. 6. 0,5842 Grm. Br, 0,2824 Grm. C_6H_6; in die Reaction waren eingetreten 0,0445 Grm. Br, d. h. 7,6 %. Bei den Versuchen 4. und 5. wurde die Bromwasserstoffsäure durch Wasser ersetzt, der Versuch 6. aber mit trocknem Brom und Benzol ausgeführt Beim Vergleich dieser letzten Versuche mit den übrigen, in Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure ausgeführten, erweist sich ein Unterschied zu Gunsten von diesen übrigen. Obgleich dieser Unterschied sehr gering ist, überschreitet er doch die Grenzen eines Versuchsfehlers. Folglich muss man annehmen, dass der Bromirungsprocess des Benzols durch die Gegenwart kleiner Quantitäten von Bromwasserstoffsäure beschleunigt wird; doch ist diese Beschleunigung bei den Bedingungen der Versuche, die von Anfang an die Bildung der Verbindungen zwischen Bromwasserstoffsäure und Brom sehr beschränken, unbedeutend.

Ueber den Einfluss der Chlorwasserstoffsäure sowie einiger Chlor- und Bromsalze auf die Reaction zwischen Brom und Trimethylen werde ich nur kurz berichten, weil alle diese Verbindungen ähnlich der Bromwasserstoffsäure, doch schwächer als diese wirken.

XX. 12 Grm. Br wurden mit 0,3 Ccm. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,19, was 0,1134 Grm. HCl entspricht, versetzt. Durch diese Mischung wurden 1750 Ccm. Trimethylen geleitet, wobei eine Temperaturerhöhung beobachtet wurde. An Oel wurden 1,52 Grm. gewonnen, dabei hatten sich 0,0642 Grm. HBr gebildet. Das Resultat dieses Versuchs nähert sich folglich dem Resultat des Versuchs mit Wasser allein. Eine ähnliche Wirkung auf die Reaction zeigt unter sonst gleichen Bedingungen eine bei 18° gesättigte Kochsalzlösung. Doch in dieser Richtung untersuchte Natriumbromid- und Baryumbromidlösungen ergaben höhere Resultate.

XXI. Es wurden in ein Gemisch von 12 Grm. Brom und 0,3 Ccm. einer bei 18° gesättigten Natriumbromidlösung 1500 Ccm. Trimethylen hindurchgeleitet, dabei 2,75 Grm. Oel und 0,1387 Grm. HBr gefunden.

XXII. Durch 12 Grm. Brom und 0,3 Ccm. einer bei 18° gesättigten Lösung von $BaBr_2$ wurden 1500 Ccm. Tri-

methylen geleitet, dabei 2,07 Grm. Oel und 0,1069 Grm. HBr gefunden.

Wenn man Trimethylen durch Brom leitet, welches man mit immer grösseren Quantitäten von Bromsalzlösungen verdünnt, so nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit rasch ab und die Absorption ist zuletzt nicht mehr bemerkbar; diese Erscheinung wurde auch hinsichtlich der Bromwasserstoffsäure beobachtet. Beim Leiten von Trimethylen durch die Lösung von Brom in 5—6 Volumen gesättigter Natriumbromidlösung bemerkt man keine Bildung von Bromiden in Form des Oeles, obgleich etwas Trimethylen von der Lösung zurückgehalten wird. Leitet man jedoch durch dieselbe Bromlösung Propylen, so wird dieses vollständig absorbirt, wenn man nur das Gas nicht zu schnell hindurchstreichen lässt. Auf diesem Wege kann man die Trennung des Trimethylens vom Propylen bewerkstelligen, was ich bei der Untersuchung der Produkte der Reaction von Brom auf Trimethylen benutzt habe, wie aus dem weiter Folgenden ersichtlich sein wird.

Zur Trennung der Produkte der Reaction von Trimethylen auf Brom[1]) habe ich angewandt: 1. Destillation, 2. Durchleiten des aus den Bromiden dargestellten Trimethylens und Propylens durch eine Lösung von Brom in 5—6 Volumen gesättigter Natriumbromidlösung, 3. Einwirkung von festem, mit Wasser angefeuchtetem Permanganat auf das Gemisch von Trimethylen und Propylen. In quantitativer Hinsicht geben alle diese Methoden nur annähernde Resultate.

Die Destillation wurde in allen Fällen zur Trennung der mittleren Portion der Bromide von den niedriger und höher siedenden Produkten angewandt. Bei allen Versuchen siedete die Hauptmasse bei 140°—167°. Die niedriger siedenden Portionen gingen immer bei 70°—72° über (Propylbromid). Die höher als 167° siedenden waren die Produkte der weiteren

[1]) Das Gemisch der Bromide wurde von dem Brom, durch welches das Trimethylen geleitet worden war, durch Natronlauge getrennt, und zwar immer sofort nach Beendigung des Versuchs, um einer weiteren Einwirkung des Broms auf das in ihm gelöste Trimethylen und die anderen Produkte vorzubeugen.

Einwirkung von Brom auf Trimethylen- und Propylenbromid. Die mittlere Portion wurde in manchen Fällen noch einmal destillirt, um die Anwesenheit von Propylenbromid in dieser Portion zu beweisen. Ich füge jedoch hinzu, dass eine vollständige Trennung von Propylen- und Trimethylenbromid auf diesem Wege nicht erreicht werden kann, wie ich es schon früher bei der Destillation grosser Quantitäten käuflichen Trimethylenbromids bemerkt habe. Eine Lösung von Brom in 5—6 Volumen gesättigter Natriumbromidlösung kann man, wie schon oben erwähnt, zur Trennung von Trimethylen und Propylen anwenden. Hierbei kann man das Gasometer vermeiden und, ohne die Gase über Wasser aufzufangen, was immer grosse Ungenauigkeiten mit sich führt, sie direct in Bromlösung leiten. Im Falle, dass in den Gasen Propylen vorhanden war, bildet sich in der Bromlösung eine untere Oelschicht, welche man, nachdem alles Propylen in Bromlösung durch einen Luftstrom übergeführt ist, sammeln, vom Brom trennen und wägen kann.

Die Bestimmung des Trimethylens und Propylens mittelst festem, mit Wasser angefeuchtetem Permanganat wurde von mir schon im vorigen Jahre vorgeschlagen.[1]) Die Zersetzung der bei 140°—167° siedenden Portion mittelst Zinkstaub und Alkohol führt man in einem Reagensglase von 5—6 Ccm. Inhalt aus, welches mit einem kleinen Rückflusskühler verbunden ist, und fängt das Gas in Messröhren von 50 bis 60 Ccm. Inhalt auf. Da die Zusammensetzung des Gases zu Beginn und am Schluss des Versuches nicht die gleiche ist (es entwickelt sich anfangs Propylen und dann Trimethylen), so ist man eben genöthigt, in dem Messrohr das Gas zusammen mit der in dem Apparat befindlichen Luft aufzufangen. Wenn nach dem langen Kochen der Flüssigkeit im Entwicklungsgefäss das Volum des Gases in dem Messrohr nicht mehr zunimmt, liest man dasselbe bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ab, darauf führt man in das Messrohr von unten ein mit zerkleinertem und vom Wasser bedeckten Permanganat beschicktes Probirgläschen ein, schliesst das Messrohr unter Wasser mit einem eingeschliffenen Stöpsel, lässt es unter

[1]) Ber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Petersburg 1899, Nr. 2.

öfterem Schütteln eine Stunde lang stehen und liest dann von neuem das Volumen ab, nachdem man unter Wasser oder Salzlösung den Stöpsel entfernt hat. Die Verringerung des Gasvolumens entspricht dem Propylen, das zuletzt abgelesene Volumen nach Abzug des Luftvolumens, welches bei meinen Versuchen 4—4,5 Ccm. betrug, dem Trimethylen. Das Verfahren giebt nur annähernde Resultate und ist für die Bestimmung von kleinen Mengen von Propylen wegen der Löslichkeit von Gasen in Wasser und selbst in Natriumchloridlösung nicht anwendbar. Das Princip aber, auf dem diese Methode begründet ist, d. h. die Beständigkeit des Trimethylens dem Permanganat gegenüber, ist unanfechtbar. Eine sehr verdünnte Lösung von Permanganat, mit einem Ueberschuss von Trimethylen im Rohr eingeschmolzen, wird sogar beim Erhitzen bis 200° während 7 Stunden nicht entfärbt. Nur nach zweistündigem Erhitzen bei 250° war in der Röhre mit Trimethylen die Färbung verschwunden, während sie sich in der Proberöhre, welche statt des Trimethylens Luft enthielt, erhalten hatte. Auf diese Weise erweist sich das Trimethylen als im höchsten Grade beständig dem Permanganat gegenüber. Andererseits wird Propylen leicht und vollständig von festem, mit Wasser angefeuchtetem Permanganat oxydirt. In ein Messrohr wurden 50 Ccm. Propylen geleitet, sodann ein Probirgläschen mit Wasser und festem Permanganat eingeführt. Beim Schütteln des mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossenen Messrohres, erhitzte sich dasselbe stark. Nach 20 Minuten liess man in das Messrohr Wasser eintreten: es blieben 3 Ccm. Gas zurück, die sich als Luft erwiesen, — sie brannten nicht. Wenn man jedoch anstatt mit Wasser, mit einer gesättigten Kochsalzlösung arbeitet, so vollzieht sich die Oxydation des Propylens langsamer und erfordert eine grosse Menge von Flüssigkeit.[1]) Wie ich ermittelt habe, bildet sich bei der Oxydation von Propylen durch festes, mit Wasser angefeuchtetes Permanganat hauptsächlich Essigsäure. Aus 175 Ccm. Propylen und 5,4 Grm. Permanganat wurden 0,701 Grm. essigsaures Silber, d. h.

[1]) Aethylen verhält sich zu festem, mit Wasser angefeuchtetem Permanganat ganz analog dem Propylen.

0,25 Grm. Essigsäure gewonnen. Wenn sich bei der Oxydation ausschliesslich Essigsäure gebildet hätte, so hätte die angewandte Menge Propylen 0,398 Grm. ergeben müssen.

Die Produkte der Reaction von Brom auf Trimethylen bei verschiedenen Bedingungen wurden durch folgende Versuche ermittelt.

XXIII. Mehrere Glasgasometer, im Ganzen von 13 Liter Inhalt, wurden mit Trimethylen gefüllt (wie immer war dasselbe mittelst Durchleitens durch Brom gereinigt), so dass fast alles Wasser vom Gase verdrängt war. In die Gasometer wurde sodann eine Quantität Brom eingeführt, die etwas grösser war als die Theorie forderte ($C_3H_6:Br_2$). Nach Verlauf von 3 Mal 24 Stunden im Dunkeln bei einer Temperatur von 15°—18° wurde ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge Oel erhalten. Von diesem Oel wurden 40 Grm. einer wiederholten Destillation unterworfen: a) Als niedrigst siedendes Produkt, 70°—72°, erwies sich eine 65,54 % Br enthaltende Substanz (0,1277 Grm. gaben 0,1967 Grm. AgBr). Propylbromid enthält 65,03 % Br. Hiervon wurden jedoch nur ungefähr 0,5 Grm. gewonnen. b) Die folgende Portion siedete bei 139°—142°, ungefähr 3 Grm., 0,322 Grm. gaben 0,5965 Grm. AgBr, d. h. 78,82 % Br; $C_3H_6Br_2$ enthält 79,20 % Br. Die Bestimmung des spec. Gew. ergab bei $\frac{18°}{4°}$ 1,9346. Nach Zander beträgt das spec. Gew. des Propylenbromids bei $\frac{18°}{0°}$ 1,9307. Diese Portion enthielt folglich Propylenbromid. c) Die Portionen, die bei 145°—159° (2,5 Grm.) und bei 159° bis 167° (22 Grm.) siedeten, wurden zusammen in Alkohol gelöst und mit einer zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge Zinkstaub bearbeitet. Nach der Entwicklung von 1 Liter Gas wurde die Reaction unterbrochen. Das aus dem Reste ausgeschiedene Trimethylenbromid siedete bei 166° bei 780 Mm. Druck und sein spec. Gew. betrug 1,9869 bei $\frac{17,25°}{4°}$. Das gesammelte Gas (1 Liter) wurde durch Brom geleitet, welches mit 5 Thln. gesättigter Natriumbromidlösung verdünnt war; hierbei bildeten sich 1,05 Grm. Oel, welches bei 140° bis 145° siedete. Dieses Oel wurde mittelst Zinkstaub und Alkohol zersetzt und das erhaltene Gas der Einwirkung von

festem Permanganat mit Wasser unterworfen, wobei keine brennbaren Gase zurückblieben. d) Von der höher als bei 167° siedenden Portion wurden 9,7 Grm. erhalten. Der bei 185°—190° siedende Theil ergab bei der Analyse 82,3 % Br. Folglich enthält diese Portion Produkte, die reicher an Brom sind als $C_3H_6Br_2$. Im Wasser wurde Bromwasserstoff gefunden, dessen Quantität aber nicht bestimmt wurde. Die angeführten Versuche beweisen, dass Trimethylen, welches kein Propylen enthält, trotzdem bei der Einwirkung von Brom neben anderen Produkten bis zu 10 % Propylenbromid bildet.

XXIV. In eine Glasflasche von 3280 Ccm. Inhalt wurde eine zugeschmolzene, mit 20,86 Grm. Brom und 0,5 Ccm. Wasser beschickte Röhre gethan. Aus der Glasflasche wurde die Luft bis auf einen Druck von 80 Mm. ausgepumpt, trocknes Trimethylen unter 765 Mm. Druck und bei 18° hineingeleitet und dann die Röhre mit Brom zerbrochen. Hieraus kann man berechnen, dass anstatt 79,2 Grm. Br auf 20,8 Grm. Trimethylen (C_3H_6:Br_2) 80,1 Grm. Br auf 19,9 Grm. C_3H_6 genommen worden sind. Nach 24 Stunden (bei 14°—18°, im Dunkeln) wurde die Reaction unterbrochen und 7,85 Grm. Oel ausgeschieden. Hierbei hatten sich 0,289 Grm. HBr gebildet. Aus den Bromiden wurde eine bei 70°—73° siedende Portion abgeschieden. 0,091 Grm. Substanz gaben 0,1392 Grm. AgBr, d. h. 65,08 % Br; C_3H_7Br enthält 65,03 % Br. In den Gasen aus der bei 140°—167° siedenden Portion wurden durch Einwirkung von festem Permanganat über Wasser 10,2 % Propylen ermittelt.

XXV. In eine Glasflasche von 3280 Ccm. Inhalt wurde eine zugeschmolzene Röhre mit 19,85 Grm. Br gethan, die Luft aus der Flasche bis auf 75 Mm. ausgepumpt, trocknes Trimethylen unter 750 Mm. Druck bei 18° eingeleitet und die Röhre mit Brom zerbrochen. Nach 4tägigem Stehen im Dunkeln bei einer Temperatur von 15°—18° wurden 6,55 Grm. Bromide gewonnen. Die bei 70°—74° siedende Portion gab aus 0,0897 Grm. 0,1392 Grm. AgBr, d. h. 66,09 % Br. Die Brombestimmung in der bei 190° siedenden Portion ergab aus 0,1723 Grm. 0,3316 Grm. AgBr, d. h. 81,88 % Br. Von der bei 140°—167° siedenden Portion wurden 4,1 Grm. erhalten. Die ganze Portion wurde in Gas umgesetzt, welches

beim Durchleiten durch eine Lösung von Brom in 5 Vol. Natriumbromidlösung 0,63 Grm. Propylenbromid ergab. Das hieraus entwickelte Propylen wurde von festem Permanganat in Gegenwart einer nur geringen Menge Wasser vollständig absorbirt: es blieb nur ein wenig Luft zurück. Folglich bilden sich bei der Einwirkung von trocknem Trimethylen auf trocknes Brom auch ungefähr 10 % Propylenbromid, wenn man es auf das ganze Gemisch der Bromide berechnet, und ungefähr 15 %, auf die bei 140°—167° siedende Portion berechnet.

XXVI. Aus 5,6075 Grm. der bei 140°—167° siedenden Portion, welche aus dem beim Durchleiten von Trimethylen durch 24 Grm. Brom und 0,6 Ccm. $HBr + 5H_2O$ (s. Vers. XII) erhaltenen Oele gewonnen war, wurde mittelst Zinkstaub und Alkohol Gas entwickelt. Durch eine Bromlösung in 5 Vol. Natriumbromidlösung hindurchgeleitet, ergab dasselbe 0,743 Grm. Oel, d. h. 13,2 % Propylen für die bei 140°—167° siedende Portion.

XXVII. Aus den Bromiden, welche bei der Einwirkung von Trimethylen auf 12 Grm. Brom und 0,3 Ccm. $HBr + 5H_2O$ gewonnen waren, wurde eine bei 140°—167° siedende Portion ausfractionirt. In dem aus dieser Portion entwickelten und über einer Kochsalzlösung aufgefangenen Gase wurden mit festem Permanganat 14,7 % Propylen ermittelt.

XXVIII. Aus 2,65 Grm. Oel, welches beim Durchleiten von 1750 Ccm. Trimethylen durch 12 Grm. Brom und 3 Ccm. $HBr + 5H_2O$ (Vers. VIII) gewonnen war, wurden durch Fractionirung ungefähr 10 % einer bei 70°—72° siedenden Portion abgeschieden. 0,2263 Grm. dieser Portion gaben 0,3447 Grm. AgBr, d. h. 64,76 % Br gegen 65,03 % Br des Propylbromids. Dieser Versuch zeigt, dass mit grösseren, zur Reaction verwandten Mengen Bromwasserstoffsäure auch die Menge von Propylbromid zunimmt, d. h. das letztere bildet sich mit Hülfe der Bromwasserstoffsäure aus dem Trimethylen.[1])

---

[1]) Die Natur des Propylbromids wurde auf Grund meiner früheren Versuche dadurch bewiesen, dass es mit einer sehr geringen Menge Aluminiumbromid in eine Röhre eingeschmolzen und 24 Stunden lang stehen gelassen wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde seine Umwandlung in das um 10° niedriger siedende Isopropylbromid constatirt.

Die angeführten Versuche beweisen, dass von Propylen freies Trimethylen bei seiner Reaction mit Brom im Dunkeln oder bei zerstreutem Tageslicht in Gegenwart von Wasser, oder in trocknem Zustande, oder endlich in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure ausser anderen Produkten immer auch Propylenbromid bildet. Neben Propylenbromid wurde bei allen Versuchen auch Propylbromid gefunden. Die Entstehung des letzteren erklärt sich durch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Trimethylen.[1]) Der Bromwasserstoff jedoch

[1]) Nicht durch die Einwirkung von Brom auf Propan, wie B. Menschutkin und A. Wolkoff behaupten (J. d. Russ. Phys. Ch. Ges. **32**, 118; Chem. Centrbl. 1900, **2**, 42), welche auch die Entstehung von Propylenbromid aus dem von Propylen befreiten Trimethylen und Brom auf Rechnung des Propans setzen. Natürlich musste man bei solcher Behauptung in erster Linie die Anwesenheit des Propans in dem nach meiner Methode dargestellten Trimethylen beweisen. B. Menschutkin und A. Wolkoff glauben das darzuthun, indem sie bei der Verbrennungsanalyse unbestimmter Mengen von Trimethylen statt des theoretischen Verhältnisses zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff (2:1) etwas mehr Wasserstoff (2,04:1; 2,09:1) gefunden haben. Der von B. Menschutkin und A. Wolkoff gefundene Ueberschuss an Wasserstoff ist aber so unbedeutend (im Mittel weniger als 0,5 %), dass daraus überhaupt kein Schluss auf Unreinheit von Trimethylen gezogen werden kann, umsomehr, als die Analyse des nach derselben Methode dargestellten Trimethylens, von Tornoë (Ber. **21**, 1282) ausgeführt, ganz der Theorie entspricht. Andererseits machte die totale Absorption von Trimethylen durch Brom in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (Vers. XIII und XIV) im Falle der Anwesenheit von Propan die Annahme nothwendig, dass auch dieses Gas vom Brom und Bromwasserstoffsäure vollständig absorbirt wurde. Nun habe ich gefunden, dass Propan sich sehr indifferent gegen Brom in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure wie auch gegen Brom allein verhält. Beim Durchleiten von 1 Lit. Propan durch 12 Grm. Br + 0,3 Ccm. HBr $5H_2O$ während 1 Stunde war die Menge des gebildeten Oeles so gering, dass man es nicht sammeln und wägen konnte. Nach diesen Versuchen sollte man erwarten, dass in dem Falle der Anwesenheit von Propan in nach meiner Methode dargestelltem Trimethylen das erstere sich grösstentheils in durchgeleiteten Gasen concentriren muss, was gar nicht bemerkt wurde. Um die Frage endgültig zu lösen, habe ich absichtlich 2 Lit. Trimethylen 60 Ccm. Propan beigemischt, und dieses 3 % Propan enthaltende Gasgemisch wurde durch 12 Grm. Brom, dann durch Natronlauge geleitet und im Gasometer über Wasser gesammelt. 400 Ccm. davon wurden während 30 Min. durch 40 Grm. Schwefelsäure hindurchgeleitet. Im Messrohre waren 25 Ccm. Gas gesammelt, welches mit heller Flamme brannte. Aus der totalen Absorption des nach meiner

bildet sich bei der zwischen Brom und Trimethylen stattfindenden Reaction selbst, wie schon oben bewiesen wurde. Dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Trimethylen Propylbromid entsteht, geht aus folgenden Versuchen hervor:

XXIX. Aus einer Glasflasche von 3280 Ccm. Inhalt wurde die Luft bis auf einen Druck von 120 Mm. ausgepumpt und trocknes Trimethylen eingeleitet. Darauf wurden in die Glasflasche rasch 10 Ccm. rauchender, 61,45 % HBr enthaltender Bromwasserstoffsäure gegossen und die verschlossene Flasche 5 Tage lang stehen gelassen. Es hatten sich 5,5 Grm. Propylbromid gebildet, welches bei 71° überging.

XXX. Ein Liter Trimethylen wurde erst durch 2 Ccm. $HBr\,5H_2O$ und dann durch Wasser geleitet. Die Titration des Wassers und der Säure ergab 1,356 Grm. HBr. Vor dem Versuch enthielten die 2 Ccm. Säure 1,454 Grm. HBr. Folglich hatten sich 0,098 Grm. HBr mit Trimethylen verbunden.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass das Trimethylen der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure leicht zugänglich ist, sogar wenn die letztere sich in Form des Hydrates $HBr\,5H_2O$ befindet. Bei der Reaction von Brom mit Trimethylen bleibt das entstandene Propylbromid in Berührung mit den reagirenden Körpern bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brom, und es liegt am nächsten, die Bildung von Propylenbromid bei dieser Reaction durch die weitere Einwirkung von Brom auf das Propylbromid zu erklären. Ich muss jedoch bemerken, dass Versuche über Einwirkung von Brom auf Propylbromid, welche in unserem Laboratorium von Frl. N. Petruschewsky und Frl. A. Zeidler ausgeführt wurden, eine bemerkenswerthe Indifferenz des letzteren

---

Methode mittelst 75proc. Alkohol und Zinkstaub dargestellten Trimethylens durch Brom und Bromwasserstoffsäure sowie durch Schwefelsäure geht also hervor, dass Trimethylen kein Propan enthält, und da aus Trimethylen, mit welchem ich arbeitete, auch Propylen durch Brom entfernt war, so folgt weiter, dass Propylenbromid wie auch Propylbromid, welche in den Produkten der Reaction des Broms auf Trimethylen gefunden waren, aus Trimethylen selbst und nicht aus dessen nicht existirenden Beimengungen gebildet werden können.

dem Brom gegenüber ergaben. 0,6722 Grm. Propylbromid wurden mit 0,6589 Grm. trocknen Broms in eine Röhre eingeschmolzen; nach Verlauf von 24 Stunden, bei 15°—20°, ergab die Brombestimmung mittelst Jodkalium eine Verringerung der Menge des Broms von nur 1 %. Ein anderer Versuch mit 0,6156 Grm. Propylbromid und 0,3632 Grm. Brom ergab unter denselben Bedingungen eine Verminderung von 0,14 %. Bemerkbarer vollzieht sich die Bromirung in Gegenwart von Wasser, wenn man das Gemisch längere Zeit stehen lässt, wie ein von mir ausgeführter Versuch zeigt.

XXXI. Es wurden 10 Grm. Brom, 5 Grm. Propylbromid und 0,3 Ccm. Wasser bei Zimmertemperatur 21 Tage lang stehen gelassen und nach dieser Zeit 0,1313 Grm. HBr gefunden. Nachdem das Propylbromid abdestillirt war, wurde der Rest mit Zinkstaub und Alkohol zersetzt: es wurden 22 Ccm. Gas erhalten. Bei Einwirkung von festem Permanganat und Wasser fand eine Verringerung des Gasvolumens um 15,4 Ccm. statt.

Die Versuche zeigen demnach, dass sich die Reaction zwischen Brom und Propylbromid sehr langsam vollzieht. Natürlich kann man in Fällen, wie der betrachtete, Ergebnisse der Untersuchung von einzelnen Reactionen nicht direct zur Feststellung des Verlaufes eines complicirten Processes verwenden. Bei dem letzteren kann die Sache anders verlaufen, als wir annehmen, indem wir uns an eine schematische Vorstellung über die Reactionsfolge halten. Einerseits muss man zugeben, dass bei der Einwirkung des Broms auf Trimethylen das sich unter Einfluss von Bromwasserstoff bildende Propylbromid kaum im Entstehungszustand mit Brom reagiren kann; andererseits sind überhaupt die physikalischen Bedingungen, welche in Folge der gleichzeitig verlaufenden Reactionen entstehen, nicht für einzelne absichtlich anzustellende Reactionen einzuhalten. Wie dem auch sei, so entsteht doch bei der Reaction zwischen Brom und Trimethylen Propylbromid, und aus demselben kann Propylenbromid entstehen. Was die früher von mir ausgesprochene Ansicht über die Betheiligung von Bromtrimethylen an der Bildung von Propylenbromid anbetrifft, so hat sich diese Annahme bei der

gegenwärtigen Untersuchung nicht bestätigt, da unter den Produkten der Reaction kein bromirtes Trimethylen gefunden wurde.

Ich gehe jetzt zu der Einwirkung von Brom auf Trimethylen in Gegenwart von kleinen Mengen Aluminiumbromid über. Wenn man zum Brom eine sehr geringe Menge Aluminium hinzufügt, z. B. so viel, dass das sich bildende Aluminiumbromid ungefähr 1 % des genommenen Broms beträgt, und durch die Lösung trocknes Trimethylen leitet, so überrascht die Reaction durch ihre Intensität. Es ist eine Abkühlung bis 0° nöthig, sonst erleiden die sich bildenden Produkte eine weitere Veränderung, die von reichlicher Bromwasserstoffentwicklung begleitet ist, wobei die Flüssigkeit sich schwarz färbt. Sogar bei einem sehr rasch durchstreichenden Gasstrome, z. B. ein Liter in 10—15 Minuten, fand, so lange noch Brom vorhanden war, vollständige Absorption statt. Es ist jedoch bemerkt worden, dass es nicht rathsam ist, mit dem Durchleiten des Trimethylens über das Verschwinden des Broms hinaus fortzufahren: manchmal färbt sich die Flüssigkeit auch bei Abkühlung schwarz.

XXXII. Durch 25 Grm. Brom, welche mit 0,03 Grm. Aluminium versetzt waren, wurden 4 Lit. Trimethylen bei 0° geleitet. Die Reaction wurde nicht ganz zu Ende geführt und 23 Grm. Bromide erhalten. Bei der Destillation wurde ungefähr 1 Grm. einer bei 59°—60° siedenden Portion ausgeschieden: 0,186 Grm. gaben 0,2821 Grm. AgBr, d. h. 64,53 % Br gegen 65,03 % des Isopropylbromids. Ein bei 70° siedendes Destillat war nicht vorhanden. Die Hauptmasse siedete bei 140°—167°. In dem aus dieser Portion mittelst Zinkstaub und Alkohol entwickelten Gase wurde aus der Verringerung des Gasvolumens bei Einwirkung von Permanganat Propylen bestimmt. a) 32 Ccm. verringerten sich bis auf 15 Ccm.; da sich in den Gasen 4 Ccm. Luft befanden, so betrug die Propylenmenge 53,6 %. b) 37,8 Ccm. verringerten sich bis auf 18,3 Ccm.; die Propylenmenge betrug (ohne 4 Ccm. Luft) 54,1 %. c) 35 Ccm. verringerten sich bis auf 16,3 Ccm.; die Propylenmenge betrug (ohne 4 Ccm. Luft) 52,6 %. Bei

der letzten Bestimmung wurde das Gas über Wasser aufgefangen, bei den ersten beiden über einer Natriumchloridlösung.

XXXIII. Aus einer Glasflasche von 2 Lit. Inhalt wurde die Luft ausgepumpt und trocknes Trimethylen hineingeleitet. Darauf wurden 10 Grm. Brom mit einigen in ihm gelösten Aluminiumspähnen und 10 Minuten danach Wasser in die Flasche gegossen. Es wurden 9,3 Grm. Oel erhalten. In 38 Ccm. Gas aus der bei 140°—167° siedenden Portion (7 Grm.) wurden mittelst Permanganat 19,7 Ccm. Propylen bestimmt, d. h. 51,84 %.

Aus den angeführten Versuchen folgt, dass Aluminiumbromid die Vereinigung von Brom mit Trimethylen stark beschleunigt. Ob es hierbei das Trimethylen schon zum Theil vor der Vereinigung mit Brom in Propylen umwandelt, wird durch besondere Versuche ermittelt werden; dass jedoch Trimethylenbromid unter Einwirkung von Aluminiumbromid sich leicht in Propylenbromid umwandelt, ist aus meinen früheren Arbeiten bekannt. Interessant erscheint jedenfalls in den angeführten Versuchen die Geschwindigkeit, mit der sich Trimethylen in Propylenbromid umwandelt. Sie übertrifft bei weitem die Umwandlungsgeschwindigkeit, welche man aus den Versuchen über die Einwirkung von Aluminiumbromid auf Trimethylenbromid ermitteln kann. Wenn man z. B. Trimethylenbromid mit 1 % Aluminiumbromid in eine Röhre einschmilzt und nach 2 Stunden in dem mittelst Zinkstaub und Alkohol entwickelten Gase Propylen bestimmt, so beträgt die Menge desselben ungefähr 10 % gegen 90 % Trimethylen.[1]) Das bei der Reaction von Brom auf Trimethylen in Gegenwart von Aluminiumbromid gefundene Isopropylbromid ist

[1]) In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sich Propylenbromid bei der Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf Trimethylen bildet, wurde die Einwirkung dieser Körper auf Aethylen untersucht, ob nicht Aethylenbromid entstehen würde. 3 Lit. Aethylen wurden durch 20 Grm. Brom und 2 Grm. Aluminiumbromid geleitet. Es wurden 22 Grm. Oel gewonnen, welches vollständig bei 130°—131° überging. Aethylidenbromid bildet sich also nicht. Ich bemerke hierbei noch, dass sich bei der Einwirkung von Aluminiumbromid auf Propylenbromid auch kein $CH_3.CBr_2.CH_3$ bildet.

natürlich das Produkt einer isomeren Umlagerung des Propylbromids unter dem Einfluss von Aluminiumbromid.

Chloreisen beeinflusst die Reaction von Brom auf Trimethylen in ähnlicher Weise, wie das Aluminiumbromid. Die Wirkung von Jod und Chlorzink ist jedoch bedeutend schwächer. Ueber diese Reactionen, wie über die fördernde Wirkung von Knochenkohle auf die Verbindung von Brom mit Trimethylen wird in den nächsten Abhandlungen berichtet werden.

Sonnenlicht unterscheidet sich von allen anderen Erregern dadurch, dass unter dessen Einfluss aus Trimethylen und Brom fast gar kein Propylenbromid sich bildet.

XXXIV. Aus einer Glasflasche von 3 Lit. Inhalt wurde die Luft bis auf 150 Mm. Druck ausgepumpt und trocknes Trimethylen hineingeleitet. Dann wurde 12,2 Grm. Brom hineingebracht und die Flasche dem Einfluss des directen Sonnenlichts im April bei ganz hellem Himmel ausgesetzt. Nach einer $^1/_2$ Stunde war Brom fast ganz verschwunden und der Versuch war unterbrochen. An Oel wurden 11 Grm. gewonnen und im Waschwasser 0,107 Grm. HBr gefunden. Beim Destilliren des Oeles ging alles bei 163°—166° über. Bei der qualitativen Untersuchung des mittelst Zinkstaub und Alkohol aus dem Oel gewonnenen Gases auf Propylen wurde nur sehr langsame Entfärbung von stark verdünnter Permanganatlösung bemerkt. Der Versuch, Propylen quantitativ nach der Permanganatmethode zu bestimmen, gelingt nicht, weil die Volumverminderungen des Gases zu gering waren. Beim Leiten des Gases durch die Lösung des Broms in Natriumbromid wurden ebenfalls nur unbestimmbare Spuren an Oel bemerkt. Bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf Trimethylen und Brom in Gegenwart von Wasser wurden die gleichen Resultate erhalten. In beiden Fällen konnte ich nicht durch Destillation Propylbromid und Propylenbromid entdecken.

Unter dem Einfluss des Sonnenlichts erhält man also Trimethylenbromid aus dessen Componenten am reinsten, was ich schon in meiner ersten Abhandlung über Trimethylen[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 300.

bemerkt habe. Unter allen anderen bis jetzt angewendeten Bedingungen ist das Hauptprodukt der Reaction immer mit Propylbromid und ansehnlichen Mengen von Propylenbromid gemengt. Die Bildung dieser Verbindungen ist durch Sprengung des Trimethylens hervorgerufen, welches nicht nur unter dem Einfluss des Broms, sondern auch unter dem Einfluss des bei der Reaction sich bildenden Bromwasserstoffs gesprengt wird. Es bildet sich dabei Propylbromid, aus welchem Propylenbromid entstehen kann. Diese Verbindungen sind also aus Trimethylen entstanden, und Propan, welches nicht zugegen ist, spielt, entgegen der Behauptung von B. Menschutkin und A. Wolkoff, dabei keine Rolle.

Laboratorium der Frauenhochschule zu St. Petersburg, 30. Mai 1900.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

79. Ueber den fünfatomigen Alkohol aus Methyldiallylcarbinol;

von

Stefan Maksimowitsch.

Bei der Oxydation des im hiesigen Laboratorium von B. Sorokin[1]) synthetisch hergestellten Methyldiallylcarbinols mittelst Chromsäuregemisch und mit Kaliumpermanganat wurden im ersten Falle[2]) Kohlensäure und Essigsäure, im zweiten Falle[3]) β-Methyloxyglutarsäure, Oxalsäure und Kohlensäure erhalten. Auf Grund der Arbeiten von Kekulé über die Oxydation der Fumar- und Maleïnsäure, ferner der im Laboratorium von Prof. A. Saytzeff ausgeführten Untersuchungen über die Oxydation der isomeren Oelsäuren und der mit

[1]) Ann. Chem. 185, 169. [2]) Das. 185, 173.
[3]) Dies. Journ. [2] 23, 276.

letzteren verwandten Säuren, sowie endlich der sehr ausführlichen Untersuchungen von Georg Wagner, welche die Oxydation der ungesättigten Verbindungen überhaupt zum Gegenstand hatten, konnte gefolgert werden, dass, der Meinung Georg Wagner's gemäss, die oben genannten Säuren, welche von B. Sorokin bei der Oxydation seines Alkohols erhalten worden waren, Zersetzungsprodukte eines bis jetzt nicht isolirten fünfatomigen Alkohols vorstellen. Letzterer konnte sich aus Methyldiallylcarbinol durch Anlagerung von 4 Hydroxylgruppen an Stelle der zwei doppelten Kohlenstoffbindungen gebildet haben:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}.OH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + O_2 + 2H_2O =$$

$$CH_2.OH{-}CH.OH{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}.OH{-}CH_2{-}CH.OH{-}CH_2.OH.$$

Um diese Voraussetzung durch das Experiment zu erhärten und den genannten mehratomigen Alkohol in reinem Zustande zu isoliren, wurde von mir, unter Leitung des Herrn Prof. Al. Saytzeff, die Oxydation des Methyldiallylcarbinols mit Kaliumpermanganat unternommen. Die Menge des Oxydationsmittels wurde von mir im Vergleiche zu B. Sorokin's Untersuchungen verringert, auch in verdünnterer Lösung gearbeitet.

Der angeführten Gleichung zufolge, wurden 18 Grm. Methyldiallylcarbinol und 30 Grm. Kaliumpermanganat in 1 procent. wässriger Lösung in Arbeit genommen. Dieser Alkohol wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, mit einer kleinen Menge Wasser übergossen und dazu zur Kühlung einige Stücke Eis gesetzt. Zu dieser Mischung wurde die Lösung des Oxydationsmittels in kleinen Portionen unter Umschütteln gefügt. Jede Portion der Kaliumpermanganatlösung entfärbte sich momentan unter Ausscheidung von Oxyden des Mangans. Nach Hinzufügen der genannten Lösung des Oxydationsmittels wurde der Kolbeninhalt bis zum folgenden Tage aufbewahrt, alsdann nach vorherigem Erwärmen von den Oxyden abfiltrirt und letztere sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer, welche vereinigt worden waren, besassen alkalische Reaction und wurde nach der Neutralisation

mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft. Der Abdampfungsrückstand wurde hierauf mit heissem Alkohol extrahirt, die Lösung vom Niederschlag abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Da der auf diese Weise erhaltene Destillationsrückstand ziemlich stark gefärbt war, so wurde er in Wasser gelöst und durch Thierkohle entfärbt. Der möglichst trockne Rückstand wurde in starkem Alkohol gelöst und das Filtrat so lange mit Aether versetzt, als der sich ausscheidende Niederschlag noch eine körnige Structur besass.

Nach dieser Operation wurde die Aether-Alkohollösung mit dem Niederschlage bis zum folgenden Tage in der Kälte aufbewahrt, damit sich die in der Lösung befindlichen salzartigen Körper möglichst vollständig abscheiden konnten. Nach dem Abdestilliren des Filtrates blieben durch Abdampfen des erhaltenen Rückstandes auf dem Wasserbade 14 Grm. des mehratomigen Alkohols in Form eines dicken Syrups zurück. Dieses Produkt erwies sich noch nicht frei von salzartigen Verbindungen, da 0,2950 Grm. desselben nach dem Glühen im Platintiegel 0,0366 Grm. Rückstand gaben (= 12,4 %). Deshalb wurde der mehratomige Alkohol aufs Neue in absolutem Alkohol gelöst und mit so viel Aether gefällt, dass sich eine kleine Menge des mehratomigen Alkohols in Form öliger Tropfen auszuscheiden begann. Die abfiltrirte alkoholisch-ätherische Lösung gab nach Entfernung der Lösungsmittel 10 Grm. eines mehratomigen Alkohols, der immer noch ziemlich viel salzartige Verbindungen enthielt, da 0,2526 Grm. nach dem Glühen 0,0256 Grm. Rückstand = (10,13 %) gaben.

Wie ersichtlich, führten die unternommenen Versuche, den mehratomigen Alkohol zu reinigen, nicht zum Ziele, da die Salze der Säuren, welche sich bei der Oxydation des Methyldiallylcarbinols neben dem mehratomigen Alkohol bilden, in Aether-Alkohol löslich sind. Zur weiteren Reinigung wurde der erhaltene mehratomige Alkohol in Wasser gelöst, die vorhandenen Salze durch Schwefelsäure zerlegt und die hierbei ausgeschiedenen organischen Säuren mit Aether (bis zu 20 Mal) extrahirt, wobei jedes Mal die doppelte Menge Aether im Vergleiche zur Quantität der Lösung genommen wurde. Die nach der Extraction hinterbliebene wässrige Lösung wurde nach Sättigung mit Pottasche bis zur völligen

Entfernung des Wassers eingedampft und der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wurde ebenfalls durch Aether, wie es im Vorhergehenden beschrieben wurde, gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung der letzten Operation wurden ungefähr 8 Grm. des mehratomigen Alkohols erhalten, von dem 0,3320 Grm. nach dem Glühen 0,0065 Grm. Rückstand, was 1,96 % entspricht, hinterliessen.

Die mit dieser Portion des mehratomigen Alkohols ausgeführte Verbrennung gab folgende Resultate:

1. 0,1730 Grm. der Subst. gaben 0,3080 Grm. CO_2 u. 0,1500 Grm. H_2O.
2. 0,2203 Grm. der Subst. gaben 0,3837 Grm. CO_2 u. 0,1863 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}(OH)_5$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	49,48	48,55	48,24 %
H	9,27	9,63	9,39 „.

Zieht man in Betracht, dass der Alkohol 1,96 % Asche enthielt, welche vom gegebenen Procentgehalte abgerechnet werden müssen, so sind in der ersten Analyse 0,1697 Grm. und in der zweiten Analyse 0,2160 Grm. aschenfreier Substanz der Analyse unterzogen worden. Werden aus diesen Daten die procentischen Zahlen berechnet, so wird folgendes Resultat erhalten:

Berechnet für $C_6H_{12}(OH)_5$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	49,48	49,49	49,20 %
H	9,27	9,82	9,58 „.

Nach abermaligem Lösen des Alkohols in absolutem Alkohol und Fällen mittelst Aether wurde ein Präparat erhalten, von dem 0,5513 Grm. 0,0040 Grm. Glührückstand oder 0,79 % desselben gaben. Die Analyse dieses Alkohols gab ein gutes Resultat:

0,1960 Grm. der Subst. gaben 0,3540 Grm. CO_2 u. 0,1625 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}(OH)_5$:		Gefunden:
C	49,48	49,25 %
H	9,27	9,21 „.

Wird hier in Betracht gezogen, dass der Alkohol aus Methyldiallylcarbinol erhalten wurde, so kann er, um zugleich seine Structur auszudrücken, in Kürze als Tetrahydroxyl-Derivat des Methyldiallylcarbinols bezeichnet werden.

Dieser fünfatomige Alkohol ist im reinen Zustande ein dicker, schwer beweglicher Syrup, der weder bei Abkühlung noch Aufbewahrung im Exsiccator im Verlauf von fast zwei Jahren zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er besitzt einen süssen Geschmack, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, in Aether aber fast unlöslich.

Essigsäureester des fünfatomigen Alkohols

Um die Atomigkeit des erhaltenen Alkohols zu bestimmen, wurde dessen Essigsäureester dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 3 Grm. des Alkohols mit 10 Grm. Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade 6 Stunden lang erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde alsdann in eine Glasschale gegossen und auf dem Wasserbade zur Entfernung der Essigsäure und des im Ueberschusse angewandten Essigsäureanhydrids, das unverändert geblieben war, erwärmt. Der Rückstand wurde in Aether gelöst und anfänglich mit einer sehr verdünnten Lösung von Kalilauge, alsdann aber mit Wasser gewaschen. Der nach Abdestilliren des Aethers erhaltene Essigsäureester wurde anfangs auf dem Wasserbade, dann in einem Vacuumexsiccator über Aetzkali und Schwefelsäure getrocknet.

Der Essigsäureester stellt einen dicken Syrup dar, der leichter beweglich war, als der Alkohol. Er löst sich ziemlich leicht in Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

1. 0,1875 Grm. der Subst. gaben 0,2680 Grm. CO_2 u. 0,0890 Grm. H_2O.
2. 0,1570 Grm. der Subst. gaben 0,3070 Grm. CO_2 u. 0,1025 Grm. H_2O.

	Berechnet für		
	$C_5H_{12}(O.C_2H_3O)_5$;	$C_5H_{12}.OH(O.C_2H_3O)_4$;	$C_5H_{12}.O.(O.C_2H_3O)_3$:
C	53,46	53,04	55,62 %
H	6,93	7,18	7,28 „.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	53,16	53,32 %
H	7,19	7,25 „.

Diese Resultate zeigen, dass dem Ester die Zusammensetzung einer Triacetylverbindung des ersten Oxydes des fünfwerthigen Alkohols nicht zukommt, welches sich aus dem Alkohol unter dem Einflusse der wasserentziehenden Wirkung

des Essigsäureanhydrids hätte bilden können. Die erhaltenen Resultate stimmen aber ebenso auf die Zusammensetzung einer Pentaacetylverbindung, als auch Tetraacetylverbindung des fünfwerthigen Alkohols.

Um die Frage zu entscheiden, welcher der genannten Essigsäureester sich unter den Versuchsbedingungen gebildet hatte, wurde die Bestimmung der Acetylgrup pen unternommen

1. 0,5615 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,35964 Grm. Kalihydrat, welche 0,27555 Grm. Acetylgruppen entsprechen.

2. 0,4730 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,299367 Grm. Kalihydrat, welche 0,229376 Grm. Acetylgruppen entsprechen.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_8H_{12}(O.C_2H_3O)_5$;	$C_8H_{12}.OH(OC_2H_3O)_4$:	1.	2.
C_2H_3O	53,21	47,5	49,05	48,50 %.

Die Resultate zeigen, dass die Verbindung aus einem Tetraacetylderivat des fünfatomigen Alkohols, dem kleine Mengen eines Pentaacetylesters beigemengt sind, besteht.

Es ist möglich, dass die Bildung des Tetraacetylesters im vorliegenden Falle durch den Umstand zu erklären ist, dass in der Zusammensetzung des fünfatomigen Alkohols eine tertiäre Alkoholgruppe vorhanden ist, deren Wasserstoffatom bekanntlich schwierig durch Säurederivate vertreten wird.

80. Ueber β-Methyläthyläthylenmilchsäure und β-Methyläthylacrylsäure;

von

Aristarch Pocrowsky.

Da die Oxydation des von N. Saytzeff[1]) synthetisch erhaltenen Methyläthylallylcarbinols mittelst Kaliumpermanganat von ihm unter Bedingungen ausgeführt wurde, die die Darstellung des diesem Alkohol entsprechenden Heptylglycerins im Auge hatte, so war es interessant, die Oxydation dieses Alkohols so zu leiten, dass unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung die β-Methyläthyläthylenmilchsäure sich bilden konnte, diese dann auf diese Weise darzustellen und sie näher zu untersuchen. Die Untersuchung in dieser Richtung wurde von mir unter Anleitung von Prof. A. Saytzeff ausgeführt.

Zur Reaction wurden 20 Grm. Allylmethyläthylcarbinol, 83 Grm. Kaliumpermanganat und 3320 Grm. Wasser genommen. Dies Oxydationsmittel wurde folglich in $2^1/_2$ procent. Lösung angewandt und so berechnet, dass auf jedes Molekül des Alkohols $4^1/_2$ Atome Sauerstoff gelangten. Die angeführte Wassermenge wurde in zwei Theile getheilt: 320 Grm. Wasser wurden mit dem Alkohol in einen geräumigen Kolben gebracht, in den übrigen 3000 Grm. Wasser wurde das Kaliumpermanganat gelöst. Diese Lösung wurde in kleinen Portionen zum Alkohol unter Abkühlung (durch in den Kolben eingebrachtes Eis) unter Umschütteln hinzugefügt. Nachdem die gesammte Menge des Kaliumpermanganats eingetragen war, wurde der Kolbeninhalt bis zum nächsten Tage stehen gelassen, erwärmt und die heisse Lösung von den Oxyden des Mangans filtrirt, der Rückstand gut mit heissem Wasser ausgewaschen. Das alkalische Filtrat wurde nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure fast bis zur Trockne eingedampft. Die im Rückstand erhaltenen Kalisalze der organischen Säuren wurden mit dem sich bei dieser Reaction

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 51.

gebildeten Glycerin durch Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Glycerin von den Kalisalzen durch mehrmalige Extraction mit Aether getrennt. Hiernach wurden die Kalisalze durch Schwefelsäure zerlegt und die freien Säuren ebenfalls durch Aether ausgezogen. Da sich bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat stets eine kleine Menge Oxalsäure bildet, so wurde zur Trennung letztgenannter Säure das Kalksalz dargestellt. Im vorliegenden Falle wurde eine höchst geringe Menge oxalsauren Calciums erhalten. Die löslichen Calciumsalze wurden aufs Neue durch Schwefelsäure zerlegt und die durch Extraction erhaltenen freien Säuren, nach Zugabe einer kleinen Menge Wasser, auf dem Wasserbade zur Entfernung freier flüchtiger Säuren eingedampft.

Die auf vorstehende Weise gereinigte β-Methyläthyläthylenmilchsäure, welche in einer Quantität von 8 Grm. erhalten wurde, stellte eine farblose, syrupförmige Flüssigkeit dar, welche selbst nach mehrmonatlicher Aufbewahrung im Vacuumexsiccator keine Anzeichen einer Krystallisation erkennen liess. Sie war in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Alle Salze derselben, welche durch Sättigung ihrer wässrigen Lösung mit kohlensauren Salzen dargestellt wurden, waren in Wasser ziemlich leicht löslich. Um die Zusammensetzung der Säure zu studiren, wurden die Salze derselben untersucht.

Das Calciumsalz, in Wasser leicht löslich, schied sich beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung in Gestalt eines Häutchens aus. Ein Tropfen der Lösung, welcher der freiwilligen Verdampfung überlassen wurde, trocknete zu rissigen Lamellen ein, die im polarisirten Licht untersucht, keine Anzeigen einer Krystallisation erkennen liessen. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,5075 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2290 Grm. $CaSO_4$.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2Ca$:		Gefunden:
Ca	13,24	13,27 %.

Das Baryumsalz, ebenfalls in Wasser leicht löslich, schied sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer Haut

aus, welche beim Betrachten unter dem Mikroskope aus langfaserigen, strahlenförmigen Aggregaten besteht; letztere sind im polarisirten Lichte aktiv und löschen den polarisirten Lichtstrahl in gerader Richtung aus.

0,2290 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1340 Grm. $BaSO_4$.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2Ba$:		Gefunden:
Ba	34,33	34,40 %.

Das Zinksalz, in Wasser weniger löslich als die vorhergenannten Salze, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in häutigen Gebilden aus, die unter dem Mikroskope betrachtet, aus langen prismatischen Krystallen bestehen.

0,3565 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0890 Grm. ZnO.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2Zn$:		Gefunden:
Zn	20,03	20,06 %.

Das Silbersalz, noch weniger in Wasser löslich als die eben beschriebenen Salze, fällt aus der Lösung in Gestalt von Warzen aus. Das im Exsiccator getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,4850 Grm. des Salzes gaben 0,2180 Grm. Silber.

Ber. für $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\rangle C.OH-CH_2.COOAg$:		Gefunden:
Ag	45,18	44,94 %.

Das Kupfer- und das Bleisalz der Säure, leicht in Wasser löslich, scheiden sich aus der Lösung in gummiartigen Massen aus. Bei der Aufbewahrung des Kupfersalzes im Exsiccator zeigte dasselbe Anzeigen einer beginnenden Krystallisation, während das Bleisalz seine amorphe Struktur beibehielt.

Die β-Methyläthylacrylsäure wurde durch Destillation einer wässrigen Lösung von 5 Grm. Methyläthyläthylenmilchsäure mit 1 Grm. Schwefelsäure gewonnen. Die zu diesem Versuche erforderliche Säure war aus 11,5 Grm Allylmethyläthylcarbinol auf dem vorstehend beschriebenen Wege erhalten worden.

Die sich mit Wasserdämpfen verflüchtigende Säure wurde dem Destillate durch Aether entzogen; sie stellt eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vor, welche beim Aufbewahren im Exsiccator nicht krystallisirt.

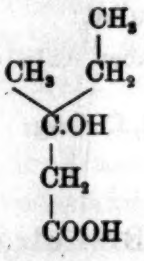
Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung wurde das Silbersalz, welches durch Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat erhalten war, dargestellt.

Dasselbe fiel aus einer heiss gesättigten concentrirten wässrigen Lösung in Gestalt eines flockigen Niederschlages zu Boden. Im Exsiccator getrocknet, gab es bei der Analyse folgendes Resultat:

0,4125 Grm. des Salzes gaben 0,2005 Grm. Silber.

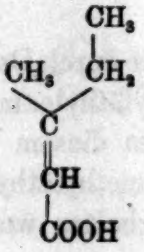
	Ber. für $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}COOAg$:	Gefunden:
Ag	48,86	48,60 %.

Zieht man die Structur der β-Methyläthyläthylenmilchsäure in Betracht, die durch die Formel

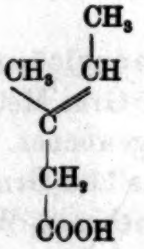


auszudrücken ist, so kann der Verlust eines Mol. Wasser auf dreifache Weise erklärt werden, wobei Säuren von folgender Structur erhalten werden:

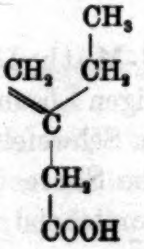
1.



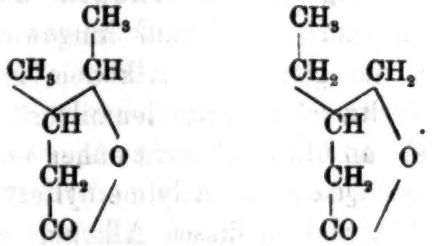
2.



3.



Da die Säuren von der Zusammensetzung 2 und 3 die doppelte Kohlenstoffbindung in der β- und γ-Stellung besitzen, so ist es verständlich, dass diese bei der Destillation durch Hydratation und Dehydratation unter dem Einfluss der Schwefelsäure leicht eine Umgruppirung in die zugehörigen Lactone von folgender Structur erleiden:



Auf diese Weise muss, falls die Reaction unter Austritt von Wasser aus β-Methyläthyläthylenmilchsäure nicht nur allein in der ersten Richtung vor sicht geht, gleichzeitig neben der Säure 1 auch eines der beiden Lactone erhalten werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass im vorliegenden Falle die Reaction in letzterer Richtung vor sich ging, weil bei der Sättigung mit Silbercarbonat nur äusserst wenig Silbersalz erhalten wurde, obwohl 5 Grm. β-Methyläthyläthylenmilchsäure der Destillation unterworfen wurden. Die erhaltene Quantität reichte nur zu einer Analyse aus. Das bei dieser Reaction gebildete Lacton, welchem die Fähigkeit abgeht, von Silbercarbonat neutralisirt zu werden, verflüchtigte sich theilweise mit den Wasserdämpfen bei der Concentration der wässrigen Lösung des Silbersalzes, zum Theil hinterblieb es in der Flüssigkeit bei der Ausscheidung des Silbersalzes. Zur Klärung dieser Frage hoffen wir in nicht allzu langer Zeit das Lacton zu isoliren und näher zu untersuchen.

A. Saytzeff.

---

81. Ueber die Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure;

von

Sinovius Talanzeff.

In der Abhandlung von A. Gnedin über das Allylmethyltertiärbutylcarbinol[1]) ist darauf hingewiesen, dass sich bei der Oxydation des genannten Alkohols mittelst Kaliumpermanganat β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure bilde, welche aber wegen Mangels an Material nicht näher untersucht wurde. Mit einer grösseren Quantität Allylmethyltertiärbutylcarbinol unternahm ich die Oxydation dieses Alkohols auf's Neue, um die genannte Säure zu untersuchen.

Zur Oxydation wurden 20 Grm. Alkohol und 60 Grm. Kaliumpermanganat, d. h. auf 1 Mol. Alkohol etwas mehr als 4 Atome Sauerstoff, genommen. Das Kaliumpermanganat wurde in 1500 Grm. Wasser gelöst und eine gleiche Quantität Wasser zu dem zur Reaction bestimmten Alkohol, der sich in einem geräumigen Kolben befand, gegossen, zuvor Stücke Eis und erst dann die Lösung des Oxydationsmittels in kleinen Portionen zugegeben. Nachdem das Kaliumpermanganat sich unter Abscheidung von Oxyden des Mangans entfärbt hatte, wurde der Kolbeninhalt einige Zeit der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. In das Destillat ging eine sehr geringe Menge eines Oeles über, dessen Menge sich auch nach dem Hinzufügen von Pottasche nicht vermehrte. Der Destillationsrückstand wurde filtrirt, auf ein kleines Volumen concentrirt und zur Entfernung des bei der Reaction gebildeten Glycerins mehrere Male mit Aether behandelt. Alsdann wurde die wässrige Flüssigkeit stark mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Aether extrahirt.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene organische Säure erstarrte bald krystallinisch, nachdem sie in eine Glasschale gegossen war. Zur Entfernung der Oxalsäure wurde das Kalksalz dargestellt und die löslichen Kalksalze

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 110.

von dem im Niederschlag befindlichen oxalsauren Calcium abfiltrirt.

Die Lösung der Kalksalze wurde auf ein kleines Volum eingeengt und aufs Neue, zur Entfernung der letzten Spuren des Glycerins, welches noch beigemengt blieb, mit Aether extrahirt, sodann durch Schwefelsäure zerlegt und die Säure durch Aether extrahirt.

Die Säure besass einen schwachen, an Buttersäure erinnernden Geruch, weshalb dieselbe, zur Entfernung der letzteren nach dem Verdünnen mit Wasser der Destillation, unterworfen wurde. Aus dem Rückstande wurde die β-Methylbutyläthylenmilchsäure aufs Neue mit Aether extrahirt. Es muss hier noch bemerkt werden, dass eine kleine Quantität der letzteren Säure ebenfalls ins Destillat gelangt war, aus welchem sie durch Aether extrahirt und an ihrer charakteristischen Krystallisation erkannt wurde.

Die so erhaltene Säure war noch nicht vollkommen rein, da ihr Schmelzpunkt in einem grossen Intervall zwischen 58° bis 65° lag. Daher musste eine Reinigung der Säure mit Hülfe des schwer löslichen, gut krystallisirenden Silbersalzes geschehen.

Die reine Methylbutyläthylenmilchsäure wird bei langsamem Verdampfen ihrer ätherischen Lösung in Gestalt von Blättchen erhalten, die wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören und in der Richtung 010 der Symmetrieebene entwickelt sind. Der Auslöschungswinkel beträgt 42°. Diese Daten sind mir von Herrn Prof. J. Wulff mitgetheilt worden, dem ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

Die Säure ist leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser löslich. Sie schmilzt bei 72°—73°.

Das Natriumsalz, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit trocknem kohlensaurem Natron dargestellt, schied sich beim Verdunsten des Alkohols im Exsiccator in undeutlich ausgebildeten feinen Krystallen aus.

Das Calciumsalz, durch Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium erhalten, schied sich beim Stehen der Lösung im Exsiccator in undeutlich ausgebildeten feinen Krystallen aus. Die Verbindung gab nach dem Trocknen bei 100° folgendes Resultat.

0.5060 Grm. des Salzes gaben 0,1850 Grm. $CaSO_4$.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-CO.O\Big\}_2Ca$:		Gefunden:
Ca	11,18	10,75 %.

Das Magnesiumsalz wurde durch Sättigen der wässrigen Lösung mit Magnesiumcarbonat erhalten.

0,4345 Grm. des Salzes gaben, nach dem Trocknen bei 100°, 0,1680 Grm. MgO.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-CO.O\Big\}_2Mg$:		Gefunden:
Mg	7,11	23,33 %.

Das gleiche unerwartete Resultat, welches bei der Analyse dieses Salzes erhalten worden war und auf die complicirte Zusammensetzung dieser Verbindung hinweist, wurde von mir auch bei einer erneuten Darstellung desselben aus der wässrigen Lösung erhalten.

0,4140 Grm. des Salzes gaben 0,1630 Grm. MgO.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2Mg$:		Gefunden:
Mg	7,11	23,76 %.

Der missglückte Versuch, das neutrale Salz durch Sättigung der Säure in wässriger Lösung zu erhalten, bewog mich, die Neutralisation der Säure durch Magnesiumcarbonat in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Das so erhaltene Salz gab bei der Analyse ein Resultat, welches genügend mit der Zusammensetzung des Magnesiumsalzes übereinstimmt.

0,5060 Grm. des Salzes gaben, nach dem Trocknen bei 100°, 0,0665 Grm. MgO.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2Mg$:		Gefunden:
Mg	7,11	7,97 %.

Das Zinksalz wurde durch Neutralisation der Säure sowohl in wässriger, als auch in alkoholischer Lösung erhalten. Das in beiden Fällen erhaltene Salz gab nach dem Trocknen bei 100° folgendes Resultat:

1. 0,4950 Grm. des Salzes, welches aus der wässrigen Lösung gewonnen war, gaben 0,0640 Grm. ZnO.

2. 0,4610 Grm. des Salzes, welches aus der wässrigen Lösung gewonnen war, gaben 0,0620 Grm. ZnO.

3. 0,2110 Grm. des Salzes, welches aus alkoholischer Lösung erhalten war, gaben 0,0260 Grm. ZnO.

	Berechnet für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2Zn$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Zn	17,05	10,38	10,81	9,9 %.

Ein derartig unbestimmtes Resultat der Analyse, welches fast auf die Bildung eines sauren Salzes hinweist, erlaubt keinen Schluss auf die Zusammensetzung dieses Salzes. Bei Gelegenheit hoffe ich diesen Versuch zu wiederholen.

Das Silbersalz wurde durch Fällung einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat und darauf folgende Krystallisation aus einer heissen wässrigen Lösung erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet feine nadelförmige Krystalle. Bei der Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes wurde folgendes Resultat erhalten:

0,3270 Grm. des Salzes gaben 0,1330 Grm. Silber.

	Ber. auf $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COOAg$:	Gefunden:
Ag	40,43	40,67 %.

Der Farbstoff der rothen Rübe und sein Absorptionsspectrum;

von

Inspector J. Formánek.

(Mittheilung aus der k. k. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag.)

Vogel beschreibt in seinem Werke „Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe“[1]) nach Lepel's Angabe das Absorptionsspektrum des Farbstoffs der rothen Rübe, welches nach ihm aus zwei Absorptionsstreifen besteht und deren Lage er annähernd bei den Frauenhofer'schen Linien *E* und *F* angiebt. Die Farbstofflösung der rothen Rübe gewann Vogel durch Auslaugen der Schnitte mit warmem Wasser oder Alkohol. Er erwähnt in seiner Beschreibung auch einige Veränderungen, welche durch die Wirkung einiger Reagentien (Kupfersulfat, Weinsäure, Mineralsäure) eintreten und bemerkt dabei, dass die Einwirkung der Reagentien durch Erwärmen beschleunigt wird. Diese Ansicht kann ich durch meine Beobachtungen nicht bestätigen.

Behufs der Untersuchung des Farbstoffs und Beobachtung des Absorptionsspectrums behandelte ich dünne Schnitte der rothen Rübe mit warmem Wasser und Alkohol und fand das Absorptionsspectrum Vogel's bestätigt bis auf einen dritten, ganz schwachen Streifen im blauen Felde des Spectrums, den Vogel nicht erwähnt.

Die Anordnung, sowie die Form der vorhandenen Absorptionsstreifen liess jedoch nach den Angaben, deren Prinzip ich in meinem Werke „Spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe“ (S. 5—9 und 27) besprochen habe, vermuthen, dass dieses Spectrum nicht einen, sondern zwei Farbstoffe andeutet, und es gelang mir auch, durch Versuche nachzuweisen, dass die Lösung, welche man durch Auslaugen der rothen Rübe mit warmem Wasser oder Alkohol gewinnt, zwei Farbstoffe enthält und dass man unter gewissen Umständen eine Lösung mit nur einem Farbstoff erhalten kann.

[1]) S. 441.

Wenn man Schnitte der rothen Rübe mit warmem Wasser oder Alkohol auslaugt, so gewinnt man eine rothe Flüssigkeit, welchen in einer Eprouvette passend verdünnt und mit einem mit Lampenlicht beleuchteten Spectroskope beobachtet, im Spektrum zwei dunkle, intensive Absorptionsstreifen zeigt, und zwar die wässrige Lösung im gelben Felde des Spektrums einen Streifen, dessen Dunkelheitsmaximum sich annähernd bei λ 544,5 befindet und im blauen Felde des Spectrums einen stärkeren Streifen annähernd bei λ 483 und einen schwachen Streifen bei 454,5; in alkoholischer Lösung befindet sich die Lage der Streifen annähernd bei λ 546,5, 481,3 uud 453. Die Intensität der Streifen ist bei verschiedenen Auslaugungen verschieden. Die eine Lösung zeigt den Absorptionsstreifen im gelben Felde des Spectrums stärker, die andere Lösung wieder den Streifen im Blau stärker; dies ist, wie wir sehen werden, von der Temperatur, bei welcher ausgelaugt wird, abhängig. Vergleicht man die gegenseitige Lage der Absorptionsetreifen des Farbstoffs in wässriger und alkoholischer Lösung, so findet man, dass der Absorptionsstreifen 544,5 der wässrigen Lösung des Farbstoffs in Aethylalkohol gegen Roth verschoben erscheint, wogegen die Streifen 483 und 454,5 der wässrigen Lösung in Aethylalkohol sich wieder gegen Violett verschieben. Beide Erscheinungen sind auffallend und kommen, wie ich früher bemerkt habe, bei einfachen Farbstoffen nicht vor. Setzt man zu der rothen, verdünnten Lösung des Farbstoffs verdünnte Salpetersäure 1:3 hinzu (auf 5 Ccm. Flüssigkeit etwa 3 Tropfen Säure), so wird die Lösung schwach violett und die Absorptionsstreifen verschieben sich gegen links auf 547,5, 484,5 und 455,5. Nach längerem Stehen verschwinden die Streifen 484,5 und 455,5 und der Streifen 547,5 bleibt zurück.

Setzt man zu der rothen Lösung des Farbstoffs verdünntes Ammoniak (auf 5 Ccm. Lösung 3 Tropfen Ammoniak, 1:5 vom spec. Gew. 0,96), so wird die Lösung anfangs violett, das Absorptionsspectrum erscheint jedoch abgeschwächt. Eine etwas concentrirtere Lösung zeigt einen verwaschenen Streifen bei 556. Nach längerem Stehen wird die Lösung gelb und zeigt eine einseitige Absorption im Violett.

Die alkoholische Lösung des Farbstoffs erhält nach Zusatz von verdünnter Säure einen violetten Stich und die Absorp-

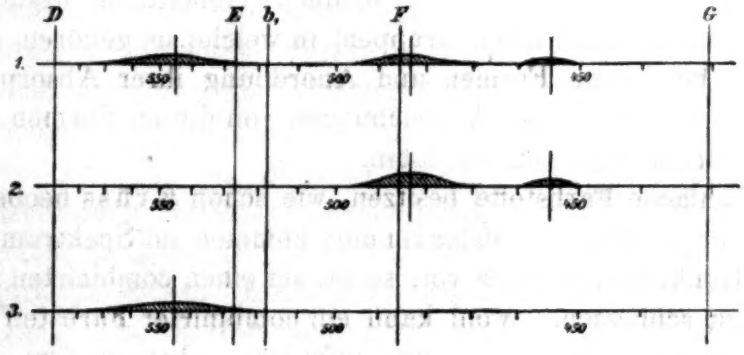
tionsstreifen verschieben sich auf 550,5, 487,8 und 458,5. Der Streifen im Gelb verschiebt sich also gegen Roth weniger als die Streifen im Blau. Nach längerem Stehen wird der Streifen 550,5 schwächer und die Streifen 487,8 und 458,5 stärker. Versetzt man die rothe alkoholische Lösung mit Ammoniak, so findet anfangs keine Aenderung der Farbe statt, die Absorptionstreifen erscheinen jedoch verwaschen und verschieben sich auf 547,5, 480 und 452. Nach längerem Stehen wird die Lösung gelb, der Streifen 547,5 verschwindet und es bleiben die Streifen 480 und 452 zurück. Erwärmt man die wässrige wie auch die alkoholische Lösung des rothen Farbstoffs auf dem Wasserbade, so wird die Lösung nach kurzer Zeit allmählich gelb und das Absorptionsspectrum dieser Flüssigkeit zeigt im Wasser nur die Streifen 483 und 454,5, in Aethylalkohol 481,3 und 453 (s. Fig. 2), welche jedoch intensiver erscheinen. Verdünnte Säure wie auch Ammoniak bewirken bei dieser gelben Lösung dieselbe Verschiebung der Streifen wie bei der ursprünglichen rothen Lösung, z. B. in alkoholischer Lösung die Säure von 481,3 und 453 auf 487,8 und 458,5, das Ammoniak auf 480 und 452.

Diese unregelmässige Verschiebung der Absorptionsstreifen durch Einwirkung der Reagentien, sowie die Aenderung der Streifen durch den Einfluss der Temperatur beweist, dass die rothe Lösung des Farbstoffs, welche man durch Auslaugung der rothen Rübenschnitte mit warmem Wasser erhält, zwei Farbstoffe enthält, und zwar einen rothen mit einem Absorptionsstreifen im Gelb und einen gelben Farbstoff mit zwei ungleich starken Streifen im Blau. Dieser rothe Farbstoff geht durch den Einfluss der Temperatur in einen gelben Farbstoff über.

Die allmähliche Veränderung des rothen Farbstoffs und das Verschwinden des Absorptionsstreifens 544,5 (in Wasser) resp. 546,5 (in Aethylalkohol) kann man beobachten, wenn man die rothen Lösungen auf dem Wasserbade in den Zeitintervallen von fünf, zehn und fünfzehn Minuten erwärmt und das Absorptionspectrum einzelner Phasen beobachtet. Der Streifen 544,5 wird allmählich schwächer, die Streifen 483 und 454,5 stärker, bis endlich, wenn die Lösung gelb geworden ist, nur die zuletzt bezeichneten Streifen erscheinen.

Den Verlauf dieser Aenderung kann man beobachten, wenn man die Eprouvette mit der Farbstofflösung vor den Spalt des Spectroskopes stellt und erwärmt. Aus dem Gesagten erhellt, dass Vogel sowie Lepel das Absorptionsspectrum des schon theilweise veränderten Farbstoffs resp. das Spectrum von zwei Farbstoffen beschrieben haben.

Es handelte sich nun darum, reine Lösung des ursprünglichen rothen Farbstoffs mit einem Absorptionsstreifen zu erhalten, was leicht durch Auslaugen der frischen, rothen Rübe mit kaltem Wasser oder Alkohol gelingt.



Indem ich auf diese Art verschiedene rothe Rüben auslaugte, erhielt ich einerseits rothe Lösungen mit gelbem Stich, welche das schon erwähnte combinirte Absorptionsspektrum zeigten, anderseits rothe Lösungen mit violettem Stich, welche das Absorptionsspektrum mit nur einem stärkeren Streifen im Gelb zeigten, dessen Lage mit dem Absorptionsstreifen der durch Auslaugen der rothen Rübe gewonnenen Lösung vollständig übereinstimmte (Fig. 3). Wurde diese rothviolette Lösung des Farbstoffs allmählich erwärmt, so wurde sie rein roth, der Absorptionsstreifen wurde schwächer, die Flüssigkeit nahm einen gelblichen Ton an, neben dem ursprünglichen Streifen im Gelb bildete sich allmählich im Blau ein neuer Streifen, in diesem Augenblicke beobachtete ich das früher beschriebene combinirte Absorptionsspektrum, wie es Vogel beschreibt und endlich, wenn die Lösung rein gelb geworden war, verschwand der ursprüngliche Absorptionsstreifen und im Blau zeigte sich ein starker und daneben ein ganz schwacher

Streifen, dessen Lage mit derselben des zusammengesetzten Spectrums übereinstimmte.

Es ist daher klar, das die rothe Rübe ursprünglich nur einen rothen Farbstoff enthält, dessen Lösung nur einen Absorptionsstreifen im Gelb liefert. Dieser Farbstoff ändert sich je nach den Umständen theilweise in einen gelben Farbstoff und man kann die vollständige Aenderung durch Wärme beschleunigen.

Den rothen reinen Farbstoff zu isoliren, ist mir wegen seiner leichten Aenderung nicht gelungen. Diese Mittheilung dient als ein neuer Beleg für die Ansicht über einfache und combinirte Farbstoffe, dass nämlich einheitliche organische Farbstoffe je nach ihren Gruppen, in welche sie gehören, regelmässig bestimmte Formen und Anordnung ihrer Absorptionsstreifen aufweisen und Abweichungen von diesen Formen einen combinirten Farbstoff andeuten.

Einfache Farbstoffe besitzen, wie schon Krüss beobachtet hat, nur ein Dunkelheitsmaximum; kommen im Spektrum mehrere Dunkelheitsmaxima vor, so ist auf einen combinirten Farbstoff zu schliessen. Wohl kann ein combinirter Farbstoff auch nur ein Dunkelheitsmaximum aufweisen, aber in dem Falle, wenn die Dunkelheitsmaxima von zwei gemischten Farbstoffen sich zu nahe bei einander befinden, dann entsteht ein neues Maximum, welches zwischen beiden ursprünglichen liegt. Wenn im Absorptionsspectrum eines einheitlichen Farbstoffs mehrere Streifen vorkommen, so müssen sich alle durch Einfluss der Reagentien gleichmässig verändern, also z. B. auf die gleiche Seite verschieben oder aus dem Spectrum verschwinden; im andern Falle liegt ein combinirter Farbstoff vor.

Zur Frage über die Configuration der fetten Verbindungen;

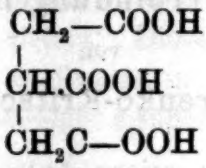
von

P. Petrenko-Kritschenko.

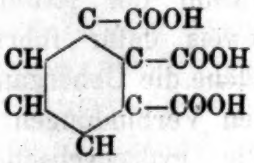
Krafft hat sich in seiner Antwort[1]) auf meine Kritik[2]) zu beweisen bemüht, dass er in seiner Hypothese von der ringförmigen Configuration der fetten Verbindungen nicht allein stehe. Als Beweis dafür führt er eine Reihe von Untersuchungen an, welche die Uebergangsmöglichkeit zwischen aromatischen und fetten Verbindungen erwiesen haben sollen, und charakterisirt die hydrocyclischen Verbindungen als Zwischenprodukte zwischen der aliphatischen und aromatischen Gruppe. Ich bin der Meinung, dass diese Untersuchungen der genetischen Beziehung verschiedener Classen organischer Verbindungen keinerlei Beziehung zu der Frage nach der Configuration haben. Kennen wir denn schon nicht vielfache Uebergänge von Stereoisomeren in einander? Unter Zuhülfenahme der Krafft'schen Argumentation kann man sagen, dass die gegenseitigen Uebergänge eine Abwesenheit von Stereoisomerie bei den Stereoisomeren beweisen. Ich glaube, dass die Hypothese Krafft's, ausser ihm selbst, keinen Vertheidiger hat. Gegen die Behauptung Krafft's, dass „die angelagerten Atome und Radicale den Kohlenstoffkern, auch ohne ihn völlig zu deformiren, lockern", könnte eine ganze Reihe von Forschern, welche die ungeheure Bedeutung des gegenseitigen Einflusses der Gruppen auf den Charakter der Configuration bewiesen haben, von J. Wislicenus an, aufgeführt werden. Ich habe in meinem Aufsatz gesagt, dass V. Meyer die Hypothese Krafft's in seinem Lehrbuche unterstützt hat, muss aber hinzufügen, dass die Hypothese Krafft's späterhin auch diesen Vertheidiger verloren hat. V. Meyer führt in einem seiner späteren Artikel[3]) einen

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 75.
[2]) Das. 61, 431.
[3]) Ber. 28, 1266.

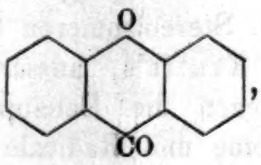
interessanten, wenn auch nicht vollständig strengen Beweis an für die Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften der cyclischen und fetten Verbindungen. Tricarballylsäure



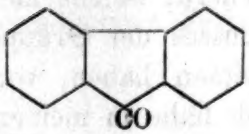
giebt bei 0° glatt einen Triester, während Hemimellitsäure



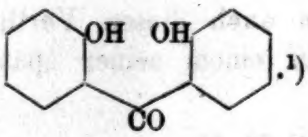
nur einen Diester liefert. Diesen Unterschied erklärt V. Meyer durch die Fixation der Atome in Hemimellitsäure und die freie Drehbarkeit in Tricarballylsäure. Diese Drehbarkeit erlaubt der mittleren Carboxylgruppe aus dem Einfluss zweier anderer herauszugehen und sich zu esterificiren. Ich halte für einen noch strengeren Beweis die Versuche Gräbe's über Ketonreactionen des Xanthons



Diphenylenketons



und Dioxybenzophenons



[1])

---

[1]) Ann. Chem. **234**, 265.

Xanthon und Diphenylenketon reagiren weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin, Dioxybenzophenon reagirt leicht. Scholtz sagt daraufhin Folgendes: „Im Xanthon und Diphenylenketon wirken die der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome in Folge der geringen intramolekularen Beweglichkeit des ganzen Systems hindernd auf die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe; durch Oeffnung des mittleren Ringes wird die Reactionsfähigkeit wieder hergestellt.[1])

In den obigen Zeilen habe ich auf die Stellung, welche die Hypothese Krafft's zwischen anderen Hypothesen einnimmt, hingewiesen. Betrachten wir nun diese Hypothese an sich. Als Ausgangspunkt derselben erscheint eine von Bamberger und Baeyer entdeckte gewisse Aehnlichkeit der Eigenschaften der hydroaromatischen und fetten Verbindungen; diese Aehnlichkeit tritt manchmal stärker ein, manchmal verschwindet sie beinahe, und erklärt sich wahrscheinlich durch die gleiche Sättigung beider Verbindungsreihen und durch den verhältnissmässig geringen Einfluss der verschiedenen räumlichen Lagen der kohlenwasserstoffhaltigen Radicale.

Krafft hält die Aehnlichkeit für eine fast vollständige Identität („überaus grosse Aehnlichkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften") und gelangt auf Grund derselben zu der Identität der Configuration.

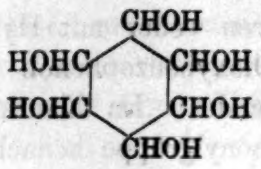
Wie subjectiv die Ansicht Krafft's in Betreff der überaus grossen Aehnlichkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften ist, geht daraus hervor, dass V. Meyer sogar während der Zeit, als er die Hypothese Krafft's theilte, Folgendes sagt: „die Erfahrung zeigt, dass aliphatische Verbindungen einerseits, cyclische gesättigte Verbindungen andererseits im chemischen Verhalten — theilweise auch in den physikalischen Eigenschaften — nur geringe Unterschiede zeigen."[2])

Um zu zeigen, dass die Aehnlichkeit manchmal eintritt, manchmal fast fehlt, führe ich folgende Thatsachen an:

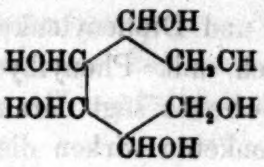
---

[1]) Ahrens, Sammlung. Bd. 4. Der Einfluss der Raumerfüllung. Seite 9.

[2]) Lehrbuch der org. Chem. 2, 10.



Inosit 224°



Dulcit 188°.

Was den Vergleich der Dimethylbernsteinsäuren und Hexahydrophtalsäuren anbetrifft, so muss ich hier aus der Abhandlung Baeyer's[1]) diesen Vergleich wörtlich wiedergeben.

Hexahydrophtalsäuren.	Dimethylbernsteinsäuren.
Die fumaroïde Hexahydrophtalsäure schmilzt bei 215° und giebt mit Acetylchlorid ein bei 140° schmelzendes Anhydrid. Letzteres verwandelt sich beim Erhitzen in das bei 32° schmelzende Anhydrid der maleïnoïden Säure, welche selbst bei 192° schmilzt.	Die fumaroïde Dimethylbernsteinsäure schmilzt bei 192° und liefert mit Acetylchlorid ein bei 38° schmelzendes Anhydrid. Letzteres verwandelt sich beim Erhitzen in das bei 87° schmelzende Anhydrid der maleïnoïden Säure, welche selbst bei 120° resp. 123° schmilzt.
Die maleïnoïde Säure ist in Wasser leichter löslich als die fumaroïde und geht beim Erhitzen mit HCl in letztere über.	Die maleïnoïde Säure ist in Wasser leichter löslich als die fumaroïde und geht beim Erhitzen mit HCl in letztere über.
Ich kann hinzufügen:	
K = 0,0062 und K = 0,0042 (Bischoff, Handbuch der Stereochemie S. 486).	K = 0,0191 und K = 0,0123 (Z. f. phys. Ch. 8, 461).

Es ist jedem klar, dass es bei einer gewissen Aehnlichkeit auch Unterschiede nicht nur physikalischer, sondern auch chemischer Art giebt.

---

[1]) Ann. Chem. 258, 180.

Ich erinnere hier an den scharfen Unterschied der cyclischen Ketone von den entsprechenden fetten, in Betreff der Fähigkeit, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden[1]); einige Forscher benutzen sogar diese Reaction für die Unterscheidung dieser Verbindungen von einander. Die oben angeführten Versuche von V. Meyer und Gräbe weisen auch auf die Verschiedenheit zwischen cyclischen und fetten Verbindungen hin.

Ich glaube, dass die Beziehungen der hydroaromatischen zu den fetten Verbindungen es nicht erlauben, auf eine einzige Regel zu schliessen, und dass sie deshalb auch kein Ausgangspunkt für die Hypothese sein können. Solcher Weise ist der Ausgangspunkt der Hypothese Krafft's anzuzweifeln.

Sehen wir hier noch, in wie weit die sich aus dieser Hypothese ergebenden Folgerungen mit dem vorhandenen Versuchsmaterial übereinstimmen. In der letzten Zeit ist das Gebiet sterischer Hinderung der Reactionen entdeckt und untersucht worden. Ich bin der Meinung, dass diese Thatsachen besonders zweckdienlich für die Prüfung der stereochemischen Hypothese Krafft's sind. Die von mir unternommene Prüfung einiger Punkte ergab ungünstige Resultate für die Hypothese Krafft's. Leider hat Krafft in seiner Antwort diese Frage unbeachtet gelassen; er beschäftigt sich nur mit zweibasischen Säuren. Eine sekundäre Bedeutung des Einflusses der räumlichen Annäherung der Carboxylgruppe annehmend und die Bedeutung eines kohlenwasserstoffhaltigen Radicals hervorhebend, glaubt er die Regelmässigkeit der Veränderungen der Constanten mit seiner Hypothese in Einklang bringen zu können. Auch bezüglich dieses letzten Punktes kann ich nicht einverstanden sein. Die starke Veränderung der Constanten beim Uebergang von Fumarsäure zu Maleïnsäure zeigt deutlich, dass man den Einfluss der räumlichen Lage der Carboxylgruppe nicht gering veranschlagen darf. Ebenso schreibt Krafft den kohlenwasserstoffhaltigen Radicalen umsonst eine grosse Bedeutung zu. Die Bedeutung dieses Radicals ist ersichtlich aus dem Vergleiche der Constanten der einbasischen Säuren. Wenn man von dem Uebergang von Ameisensäure in Essigsäure absieht, so erweist sich,

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 437.

dass die Vergrösserung der normalen Kette einen sehr geringen Einfluss auf die Constante hat. Die äussersten Grenzen sind 0,00180 und 0,00134. Das Bild, welches bei den Constanten der normalen zweibasischen Säuren beobachtet wird, das anfänglich schnelle und danach sehr langsame Fallen — kann leicht erklärt werden durch die beständige Verringerung des gegenseitigen Einflusses der Carboxylgruppen dank der Entfernung und durch den schwachen Einfluss des kohlenwasserstoffhaltigen Radicals.

Aber wo bleibt dann der aus der Hypothese Krafft's hervorgehende Einfluss der räumlichen Annäherung der Carboxylgruppen — der Einfluss, welcher bei der Schwäche der anderen Factoren für die Stellungen 1—5 und 1—6 scharf hervortreten müsste? Das Nichtvorhandensein dieses Einflusses spricht nochmals für die Unhaltbarkeit der Hypothese Krafft's.

Odessa, Universität.

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

Vierte Mittheilung.

Am Schlusse meiner dritten Mittheilung über oben genannten Gegenstand[1]) habe ich weitere Mittheilungen darüber in Aussicht gestellt; ich komme diesem Versprechen zunächst mit dem Nachfolgenden nach. Zwar beabsichtigte ich diese Publication so weit hinauszuschieben, bis die Untersuchung sämmtlicher Flechten abgeschlossen sei, die ich in Angriff genommen hatte oder in Folge mangelhafter Mittheilung von anderer Seite in Angriff zu nehmen mich genöthigt sah, allein der Umstand, dass dieses Gebiet auch von anderer Seite in chemischer Beziehung weiter bearbeitet wird, wie ich einem soeben eingetroffenen Journal[2]) entnehme, bestimmt mich, mit der Publication meiner bezüglichen Resultate nicht länger zurückzuhalten, indem ich die Resultate der noch in Untersuchung befindlichen Flechten für eine bald folgende sechste Mittheilung zurückstelle.

Die gegenwärtige Mittheilung zerfällt nun in drei Abschnitte, und zwar sollen im ersten Abschnitt die Usninsäuren behandelt werden, im zweiten dagegen die Flechten, welche als charakteristischen Bestandtheil Vulpinsäure oder eine damit verwandte Substanz enthalten, und im dritten die *Cetraria islandica*. In einer alsbald folgenden fünften Mittheilung wird dann die heute schon beendigte Untersuchung einer grösseren Anzahl anderer Flechten niedergelegt werden.

Erster Abschnitt.

Die Usninsäuren.

Widman[3]) hat vor Kurzem die interessante Beobachtung mitgetheilt, dass die Usninsäure optisch activ und inactiv sein

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 467.

[2]) Ann. Chem. 312, Heft 3, Umschlag.

[3]) Das. 310, 230.

kann, und dass dieselbe sowohl in der rechtsdrehenden, wie in der linksdrehenden Form in den Flechten vorkomme. Auch glaubt derselbe, dass neben der l-Usninsäure die inactive Säure in ein und derselben Flechte enthalten sei, und sucht nun damit die Differenzen zu erklären, welche sich in den Schmelzpunktsangaben vorfinden, die von verschiedenen Forschern bislang über Usninsäure gemacht wurden.

Soweit jene Bemerkungen Widman's mich betreffen, erlaube ich mir das Folgende als Ergänzung derselben hier anzuführen. Wie wohl bekannt, erhielt ich 1860 aus *Ramalina calicaris* (var. *fraxinea* und *chnaumatica*)[1]) die von W. Knop[2]) beschriebene Usninsäure, deren Schmelzpunkt Knop zu 200°, ich zu 203° fand. Diese Flechte, welche ich bei Göttingen im Jahre 1859 sammelte, wird jetzt in drei besondere Arten zerlegt, nämlich in *Ramalina calicaris* (L.) Ach., *Ramalina farinacea* (L.) Fr. und in *Ramalina fraxinea* (L.) Fr. Sämmtliche drei Arten enthalten, wie ich mich an im Schwarzwalde (bei Todtmoos) gesammelten Material überzeugen konnte, thatsächlich nur diese Usninsäure.

Eine von dieser Säure verschiedene, aber ihr äusserlich sehr ähnliche Usninsäure hatte ich in geringer Menge aus *Cladonia rangiferina* gewonnen, welche ich 1859 oberhalb Reinhausen (bei Göttingen) sammelte. Unter dem Namen *Cladonia rangiferina* wurden aber früher verschiedene Flechten verstanden, welche von den Lichenologen als Varietäten derselben, nämlich als *vulgaris*, *silvatica*, *alpestris* u. s. w. bezeichnet wurden. Jene von mir gesammelte Flechte war nun nach einer von fraglicher Untersuchung herrührenden Probe im Herbar *Clad. rangiferina var. vulgaris*, eine Flechte, welche als charakteristischen Bestandtheil Atranorin, keineswegs Usninsäure enthält, und ist daher der damalige Gehalt von „Usninsäure" darauf zurückzuführen, dass jene Flechte kleine Mengen der ihr ähnlichen *Cladonia rangiferina var. silvatica* enthielt. Diese Säure schmolz bei 175°, also bei bedeutend niedriger Temperatur, als die Knop'sche Usninsäure. Später erhielt ich[3]) aus der einheimischen *Usnea barbata* eine Usninsäure vom

---

[1]) Ann. Chem. 117, 343. [2]) Das. 49, 103.
[3]) Das. 137, 241.

Schmelzp. 201,8° (corr., d. i. etwa 198° uncorr.) und aus südamerikanischer *Usnea* eine von dieser Säure auch durch ihre procentische Zusammensetzung verschiedene Säure, welche bei 195,4° (corr., d. i. bei etwa 192° uncorr.) schmolz, welche ich, um Verwechselungen derselben mit der aus *Cladonia* erhältlichen in der Litteratur vorzubeugen, α-Usninsäure, die aus *Cladonia* β-Usninsäure und endlich die aus südamerikanischer Flechte Carbousninsäure nannte. Mit der Untersuchung der letzteren Säure habe ich mich seit fast 20 Jahren nicht befassen können, weil ich die südamerikanische Flechte nicht wieder erhielt und die fragliche Säure in den einheimischen Flechten bis jetzt noch nicht antraf; meine vor mehreren Jahren[1]) darüber gemachten Mittheilungen beziehen sich daher auf die ältere Untersuchung. Ich halte die Eigenartigkeit dieser Säure auch heute noch vollauf aufrecht, wenn ich auch zugebe, dass die Beschreibung derselben vielleicht in dem einen oder anderen Punkte verbessert werden kann. Diese Säure müsste deshalb meines Erachtens aus der betreffenden Zusammenstellung Widman's ausgeschieden werden. Das Gleiche gilt, wenn auch aus anderem Grunde, für die β-Usninsäure, denn diese Säure wurde von mir zurückgezogen[2]), indem es mir gelang, daraus durch Ueberführung derselben in das Kaliumsalz die gewöhnliche Usninsäure darzustellen. Damit wurde zugleich auch das Präfix „α" hinfällig, welches ich vordem für die Knop'sche Usninsäure gebrauchte. Es würde somit nur eine Usninsäure in Betracht kommen, deren Schmelzpunkt nach der Reinigung mittelst des Kaliumsalzes zwischen 195°—197°, in der Regel bei 195°—196° liegen würde.

Nach der Behauptung von Widman würde nun in der Usninsäure vom Schmelzp. 195°—197° ein Gemisch vorliegen, was mich bestimmte, die von meinen früheren Untersuchungen restirenden Proben nochmals zu prüfen. Im Ganzen lagen fünf Proben vor, deren Menge diese Prüfung ermöglichte, nämlich Usninsäure aus 1. *Usnea barbata var. ceratina*[3]), jetzt *Usnea ceratina* genannt, 2. *Cladonia rangiferina var. silvatica*[4]),

---

[1]) Ann. Chem. **284**, 170. [2]) Ber. **30**, 358.
[3]) Ann. Chem. **284**, 158.
[4]) Dies. Journ. [2] **57**, 273; **58**, 469.

3. *Parmelia caperata*[1]), 4. *Placodium saxicolum var. vulgare*[2]) und 5. *Cetraria pinastri*.[3]) Erstere drei Proben schmolzen bei 195° bis 196°, die anderen bei 196°—197°. Als Lösungsmittel für die optische Probe diente Chloroform, und wurden die Beobachtungen mit dem Wild'schen Apparat vorgenommen, welchen ich dem Laurent'schen Halbschattenapparat vorziehe. Die Temperatur betrug durchgehends 15°, die Länge der beobachteten Flüssigkeitssäule 200 Mm. bezw. 220 Mm. Es gab nun die Säure bei

1.	$c = 2$,	$l = 220$,	$\alpha_D = +21{,}74°$	und somit	$[\alpha]_D = +494{,}1°$[4])
2.	$c = 2$,	$l = 200$,	$\alpha_D = +19{,}77°$	„ „	$[\alpha]_D = +494{,}6°$
3.	$c = 1{,}64$	$l = 220$,	$\alpha_D = +17{,}76°$	„ „	$[\alpha]_D = +492{,}2°$
4.	$c = 2$,	$l = 220$,	$\alpha_D = +21{,}67°$	„ „	$[\alpha]_D = +492{,}7°$
5.	$c = 2$,	$l = 220$,	$\alpha_D = -21{,}74°$	„ „	$[\alpha]_D = -494{,}1°$.

Hieraus folgt, dass die *Cetraria pinastri* l-Usninsäure, die anderen vier Flechten nur d-Usninsäure enthalten. Ich möchte hier beifügen, dass die *Usnea* überhaupt in allen ihren Arten und Varietäten nur d-Usninsäure enthält. Nun fand aber Widman für die Säure aus *Usnea barbata var. hirta* angeblich $[\alpha]_D = +49{,}2°$ und für die Säure aus *Clad. rangiferina var. silvatica* $[\alpha]_D = +49{,}55°$, also erheblich weniger; allein sämmtliche Werthe von $[\alpha]_D$, welche Widman angiebt, sind, soweit dieselben nachgerechnet werden konnten, unrichtig. Jedoch ergiebt die Richtigstellung derselben im ersten Falle anstatt $+49{,}2°$ für $[\alpha]_D = +491{,}6°$ und im zweiten anstatt $+49{,}55°$ $[\alpha]_D = +495{,}5°$.

Da aus keiner dieser Flechten direct i-Usninsäure erhältlich war, so habe ich diese nach dem Vorgange von Widman durch Zusammenlösen von gleichen Gewichtsmengen von d-Usninsäure (aus *Usnea*) und l-Usninsäure dargestellt; dieselbe ergab bei der Concentration $c = 2$ und $l = 220$ in chloroformischer Lösung absolut keine Ablenkung der Lichtebene, sodass hieraus das Drehungsvermögen der beiden activen Usninsäuren $[\alpha]_D = +494{,}1°$, bezw. $-494{,}1°$ folgt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 435.

[2]) Das. 58, 481. [3]) Das 57, 307.

[4]) Wenn bei der Berechnung von $[\alpha]$ nicht von der Concentration der Lösung ausgegangen, sondern derselben die Biot'sche Formel zu Grunde gelegt wird, so ergiebt sich dann $[\alpha]_D = +494{,}6°$.

Umwandlung der d- und l-Usninsäure in i-Usninsäure.

Von Widman wurde schon angegeben und von mir oben bestätigt, dass die Usninsäure durch Zusammenlösen der d- und l-Form zu gleichen Theilen inactivirt werde. Man kann aber die activen Säuren noch in anderer Weise inactiviren. Werden diese Säuren nämlich geschmolzen, so werden dieselben im Moment des Schmelzens inactiv. Ich habe diese Ueberführung in die inactive Form wiederholt mit Mengen von 0,6—1,0 Grm. ausgeführt, welche in ein langes, unten geschlossenes, oben offenes Glasrohr eingeführt wurden. Dieses Glasrohr wurde in ein Paraffinölbad eingeführt, welches während der Versuchsdauer eine Temperatur von 195°—197° zeigte. Nach etwa 7 Minuten trat bei der d-Säure sowohl, wie bei der l-Säure starke Sinterung ein, und binnen weiteren 2—3 Minuten schmolz die Substanz unter schwachem Schäumen, eine leicht bewegliche, schwarzbraune Flüssigkeit bildend, welche, wenn das Glasrohr aus dem Bad genommen wurde, binnen wenigen Sekunden krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde dann in heissem Benzol oder Eisessig gelöst, aus welchen Flüssigkeiten die Säure nun in kurzen, derben, schwefelgelben Prismen krystallisirte, welche bei $c = 2$ in chloroformischer Lösung und 220 Mm. langer Schicht keine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes zeigte.

Schmelzpunkt der Usninsäuren.

Widman giebt an, dass die d- und l-Usninsäure bei 203°, die Usninsäure bei 191°—192° schmelze. Die obigen Proben der d-Usninsäure ergaben bei der Wiederholung als Schmelzpunkt meist 195°—196°, in wenigen Fällen 196°—197°, die l-Usninsäure 197°. Die Temperatur von 203° habe ich bei der über das Kaliumsalz gereinigten Säure niemals beobachtet, selbst dann nicht, wenn die Temperatur sehr rasch, wie jedoch bei den Schmelzpunktsbestimmungen nicht üblich ist, gesteigert wurde. Ich halte daher die Angabe Widman's von 203° für unzutreffend.

Was ferner den Schmelzpunkt der l-Usninsäure betrifft, so wurde derselbe durchgehends zu 192° beobachtet, wenn die

Säure durch Zusammenkrystallisiren von d- und l-Säure erfolgte. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch die durch Schmelzen der l-Säure gewonnene Säure, dagegen wurden 192° bis 193° beobachtet bei der durch Schmelzen der d-Säure erhaltenen Säure.

Verhalten der Usninsäuren zu essigsaurem Natrium.

Die Usninsäure vom Schmelzpunkt 195°—197° kommt bekanntlich in den Flechten sehr häufig vor und würde dann nur noch zu bestimmen sein, ob d- oder l-Säure vorliege. Allein diese Säure wird in fraglichen Pflanzen nicht selten von anderen Stoffen begleitet, von welchen sie nicht immer leicht getrennt werden kann. Widman glaubt nun in dem alkoholischen Natriumacetat ein neues und vielleicht bequemes Trennungsmittel dafür gefunden zu haben.

Wird d- und l-Usninsäure mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat gekocht, so lösen sich von diesen Säuren nur Spuren, die beim Erkalten der Lösung sofort wieder auskrystallisiren. Nicht anders ist das Resultat, wenn der Lösung etwas Alkohol zugesetzt wird. Anders gestaltet sich aber die Sache, wenn eine alkoholische Auflösung von krystallisirtem Natriumacetat angewendet wird; eine solche Lösung löst nun beträchtliche Mengen von diesen Säuren, ohne sie beim Erkalten wieder auszuscheiden. Lässt man aber diese Lösungen langsam verdunsten, so scheiden sich die activen Usninsäuren in zarten gelben Nadeln, oft neben Natriumacetat, aus. Vermischt man die alkoholische Usninsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, so fällt die ganze Menge der Usninsäure als gelber amorpher Klumpen aus, welcher bald krystallinisch wird; erfolgt diese Vermischung in der Wärme und mit warmem Wasser, so wird sofort die ganze Menge Usninsäure (d- oder l-) in schwefelgelben Krystallen abgeschieden.

Auch die i-Usninsäure (durch Zusammenlösen von d- und l-Säure erhalten) löst sich beim Erwärmen leicht in der heissen alkoholischen Natriumacetatlösung, allein beim Erkalten scheidet sich dieselbe zum grossen Theile in blassgelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Aggregaten wieder aus, so dass die Lösung nach 24 Stunden kaum mehr i-Usninsäure zurückhält, als eine alkoholische Lösung derselben für sich thun würde.

Nach diesen Erfahrungen habe ich von fraglicher Natriumacetatlösung als Trennungsmittel bei meinen bezüglichen Untersuchungen keinen Gebrauch gemacht, und glaube auch nicht, dass man jemals diese Lösung mit Vortheil zur Trennung der Usninsäuren von anderen Flechtensäuren verwenden dürfte.

Die Kaliumsalze dieser Usninsäuren.

Zur Gewinnung und Reinigung der Usninsäure habe ich früher das betreffende Kaliumsalz empfohlen. Dasselbe habe ich bisher bei Anwendung verschiedener Flechten in hübschen Krystallen erhalten, nur waren die Krystalle bei der aus *Cetraria pinastri* und *Cetraria juniperina* erhaltenen Säure weniger blätterig, sondern mehr prismatisch, nadelförmig. Aus Alkohol wurde es stets mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten, während es aus Wasser mit $3H_2O$ krystallisirte.

Ich habe nun die Kaliumsalze der obigen Säuren unter absolut gleichen Bedingungen dargestellt, um sie mit einander zu vergleichen. Dabei wurde in der Art verfahren, dass 0,5—0,6 Grm. der betreffenden Säure mit einem Ueberschuss von Kaliumbicarbonat und 20 Ccm. Wasser in einem mit einem Bogenrohr verschlossenen Kölbchen bis zur vollständigen Lösung der Säure gekocht wurde. Die sich hierbei entwickelnde Kohlensäure verdrängt die Luft, so dass ein Einfluss derselben auf die basische Lösung damit möglichst vermieden wird. Nach 24 Stunden wurde das abgeschiedene Salz gesammelt und dasselbe unter Zusatz von ganz wenig Kaliumbicarbonat aus kochendem Wasser umkrystallisirt, nach weiteren 24 Stunden gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier, das 1—2 Mal erneuert wurde, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

d-Salz. Dasselbe bildet fast weisse, meist breite atlasglänzende, selten nadelige Krystalle, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, wie früher schon angegeben. Ich gebe hier als Ergänzung meiner früheren bezüglichen Angaben nur die Bestimmung des Krystallwassers eines in Nadeln erhaltenen Salzes.

0,265 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,032 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_7K + 3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	12,37	12,08 %.

l-Salz. Dasselbe bildet lange, blassgelbe Nadeln von derselben Löslichkeit wie das d-Usniat.

0,4525 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,055 Grm. H_2O.

0,2518 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,0308 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,0505 Grm. SO_4K_2.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_7K + 3H_2O$:	Gefunden:	
$3H_2O$	12,37	12,15	12,23 %
K	8,98	—	9,01 „.

i-Salz. Dasselbe bildet mikroskopisch kleine Krystalle von derselben Löslichkeit, wie die beiden vorigen Salze. Bei 580facher Vergrösserung zeigte das Salz aus der durch Zusammenkrystallisiren von d- und l-Säure erhaltenen i-Säure anscheinend je zur Hälfte platte Nadeln und vierseitige, fast quadratische Blättchen, das Salz von der aus der d-Säure erhaltenen i-Säure letztere Formen, das Salz der aus der l-Säure erhaltenen i-Säure dagegen erstere Formen. Wurde das Salz eines Gemisches der durch Schmelzung der d- und l-Säure erhaltenen i-Säure dargestellt, so wurden beide Formen gleichzeitig erhalten. Es scheint daher, dass die i-Säure aus d-Säure, jene aus l-Säure und die durch Zusammenkrystallisiren beider Säuren erhältliche i-Säure nicht absolut identische Körper seien.

I. 0,2425 Grm. lufttrockner Substanz (i-Säure aus d- und l-Säure) gaben bei 120° 0,011 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,0525 Grm. SO_4K_2.

II. 0,250 Grm. lufttrockner Substanz (i-Säure aus d-Säure) gaben bei 120° 0,0112 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,0537 Grm. SO_4K_2.

III. 0,198 Grm. lufttrockner Substanz (i-Säure aus l-Säure) gaben bei 120° 0,0085 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}O_7K + H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
H_2O	4,49	4,53	4,48	4,29 %
K	9,79	9,71	9,65	— .

Das Kaliumsalz der i-Usninsäure resp. i-Usninsäuren unterscheidet sich sowohl durch sein Aeusseres wie durch seine Zusammensetzung ganz beträchtlich von dem Kaliumsalze der d-Säure, wie der l-Säure, und giebt daher ein vorzügliches Merkmal über das Vorkommen der i-Säure in der Natur ab.

Die Natriumsalze dieser Usninsäuren.

Zum Vergleich habe ich auch die Natriumsalze dargestellt, zumal als es nach Widman sehr schwer halten soll, dieselben mit einem bestimmten Wassergehalt zu erhalten, was nach meinen bisherigen Erfahrungen mir zweifelhaft erschien.

d-Salz. Dasselbe wurde schon früher beschrieben und es damals stets mit $2H_2O$ erhalten. Auch das jetzt erhaltene lufttrockne Salz war durchgehends nach $C_{18}H_{15}O_7Na + 2H_2O$ zusammengesetzt. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 100°.

l-Salz. Dasselbe bildet wie das d-Salz blassgelbe platte Nadeln, welche ihr Krystallwasser vollständig bei 100° verlieren, und ist lufttrocken nach $C_{18}H_{15}O_7Na + 2H_2O$ zusammengesetzt.

0,292 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0275 Grm. H_2O und beim Verbrennen u.s.w. 0,0505 SO_4Na_2.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,72	5,60 %
$2H_2O$	8,95	9,41 „ .

i-Salz. Dasselbe bildet ein blassgelbes mikrokrystallinisches Pulver, welches anscheinend die gleiche Löslichkeit in Wasser besitzt, wie das d- und l-Salz. Bei 214facher Vergrösserung werden längliche sechsseitige Blättchen beobachtet. Das Salz enthält ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser, das jedoch erst bei 120° vollständig entweicht.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_7Na + 2H_2O$:	Gefunden:
Na	5,72	5,73 %
$2H_2O$	8,95	9,73 „ .

Einen Unterschied in der Form der Krystalle dieses Salzes, wenn die Säure aus d- oder l-Säure oder durch Zusammenkrystallisation beider dargestellt war, habe ich nicht beobachtet, wohl aber unterscheidet es sich durch die Form von dem d- und l-Natriumsalz.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf d-Usninsäure.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Usninsäure, d. i. d-Usninsäure, habe ich früher eine Substanz er-

halten, deren Zusammensetzung auf das Anhydrid dieser Säure $(C_{18}H_{15}O_6)_2O$ hinwies und als solches auch angesprochen wurde. Ich habe diesen Versuch mehrmals wiederholt und dabei stets dasselbe Resultat wie früher erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde durchgehends bei 189°—191°, also wesentlich niedriger als wie für das Ausgangsmaterial gefunden.

0,214 Grm. Substanz gaben 0,5055 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{30}O_{12}$:	Gefunden früher:	jetzt:
C	64,47	64,26	64,42 %
H	4,47	4,60	4,69 „ .

Von Interesse war es, diese Formel durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedepunktsverfahren zu controlliren. In Anwendung kam 16,43 Grm. Benzol, und betrug bei 0,146 Grm. Substanz die Siedepunktserhöhung 0,070°, bei 0,313 Grm. Substanz 0,150°. Daraus folgt $M =$ 339 und 338, während die obige Formel 670 verlangt. Dieses Resultat lässt sich nur damit erklären, dass in dieser Substanz ein Gemisch von Säure mit dem Lakton $C_{18}H_{14}O_6$ zu etwa gleichen Mengen vorliegt. Man wird dann wohl annehmen können, dass bei längerem Erhitzen schliesslich auch das Lakton $C_{18}H_{14}O_6$ für sich erhalten werden kann. Ich werde darauf später zurückkommen.

Vorerst habe ich mich nur mit dem optischen Verhalten der beim 6-, 12- und 18stündigen Erhitzen erhaltenen Substanzen, welche durchgehends bei 189°—191° schmelzen, näher befassen können. Dabei ergab sich, dass bei $c = 2$, $t = 15$ in chloroformischer Lösung die nach 6stündigem Erhitzen erhaltene Substanz $[\alpha] = +333{,}2°$ zeigte, die beim 12stündigen Erhitzen gewonnene dagegen $[\alpha]_D = +318{,}8°$ und die beim 18stündigen Erhitzen erhaltene $[\alpha]_D = +214°$. Die d-Usninsäure wird also bei diesem Process mehr und mehr inactivirt.

Jedoch ergab sich auch, dass, wenn die beim 6stündigen Erhitzen erhaltene Substanz in heisser wässriger Lösung von Natriumcarbonat gelöst wird, beim Erkalten nur d-usninsaures Kalium $C_{18}H_{15}O_7K + 3H_2O$ krystallisirt. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure schmolz bei 195° und zeigte alle Eigenschaften der d-Säure. Wurde dagegen die nach längerem

Erhitzen erhaltene Substanz in gleicher Weise behandelt, so führte dies zu einer Säure, welche bei 191° schmolz und auch ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen zeigte, nämlich $[\alpha]_D = +330^0$.

Die Formel $C_{18}H_{14}O_8$, welche ich für das reine Lakton annahm, passt allerdings nicht zu der Constitutionsformel, welche Widman für die Usninsäure annimmt; dieselbe würde in der Usninsäure das Vorkommen einer Hydroxylgruppe voraussetzen, während die von Widman dafür aufgestellte Formel keine solche Gruppe enthält.

Das Vorkommen der Usninsäuren in der Natur.

In einer grösseren Anzahl von Flechten ist bis jetzt „Usninsäure" gefunden worden und dürfte dieselbe noch in weiteren Flechten gefunden werden. Soweit mir der Nachweis dieser Säure in den fraglichen Pflanzen gelang, so habe ich mich dabei nicht einfach auf die Abscheidung derselben beschränkt, sondern dieselbe durch das Kaliumsalz gereinigt und dessen Form bei ungestörter Krystallisation aus mässig concentrirter Lösung beobachtet. Dabei habe ich niemals beobachtet, dass die bezeichnete Säure, in solcher Weise gereinigt, niedriger als bei 195° schmilzt, was doch so viel bedeutet, dass alle diese Flechten frei von i-Usninsäure waren. Mit Ausnahme der Säure aus *Cetraria juniperi* und *C. pinastri* handelte es sich in allen Fällen auch nur um die d-Usninsäure. Diese *Cetrarien* enthalten dagegen l-Usninsäure, ebenso wie nach Widman die *Cetraria cucullata*, *Cetraria nivalis* und *Cladonia alpestris*.

Wenn nun Widman behauptet, dass, weil in der auf Städjan in Darlekarlien gesammelten Cladonie neben l-Säure auch i-Säure enthalten sei, diese Säuren (d-, l- und i-Säure) auch zusammen in den Flechten vorkommen möchten, so ist diese Behauptung gar nicht so ernst zu nehmen, indem Widman diese dort gesammelten Flechten botanisch nicht bestimmte und der obige Befund eben darauf hinweist, dass ein Gemenge von *Cladonia rangiferina var. silvatica* und *var. alpestris* vorlag, gerade so wie in der Flechte vom landwirthschaftlichen Versuchsgarten bei Stockholm.

Da nun aber für die *Cladonia rangiferina var. alpestris* die l-Usninsäure, für die *Cladonia rangiferina var. silvatica* die d-Usninsäure charakteristisch ist, so würde hieraus folgen, dass diese Flechten nicht als Varietäten der gewöhnlichen *Cladonia rangiferina*, die weder die eine, noch die andere Säure enthält, aufzufassen sind, sondern als besondere Species, wie Nylander und Andere schon gethan haben. Die Bezeichnung *Cladonia silvatica* für die eine, die Bezeichnung *Cladonia alpestris* für die andere Flechte würde meines Erachtens gegenüber der Bezeichnung *Cladonia rangiferina* für die atranorinhaltige Flechte vollkommen genügen.[1])

Zweiter Abschnitt.

Flechten, welche als charakteristischen Bestandtheil Vulpinsäure oder damit verwandte Körper enthalten.

Alle die hierher zählenden Flechten zeichnen sich durch eine gelbe Farbe aus, die theils der Thallus derselben, theils Fortpflanzungsorgane derselben (Soredien) besitzen. Indess ist aus der gelben Farbe einer Flechte noch keineswegs ein Rückschluss auf einen Gehalt derselben auf einen der obigen Stoffe zu ziehen, vielmehr hat da im Zweifelsfalle die chemische Untersuchung zu entscheiden.

---

[1]) Im Chem. Centralbl. 1900 (II), 767 wird über eine Mittheilung von Paternò über Usninsäure berichtet, welche in den Atti. R. Acad. dei Lincei Roma und in der Gazetta chim. ital. enthalten ist, die beide ich leider noch nicht erhalten konnte. Ich beziehe mich deshalb vorerst auf jenen Bericht, in welchem u. A. angegeben ist, dass Paternò aus usninsaurem Kalium und Hydroxylaminchlorhydrat das Oxim $C_{18}H_{18}NO_8$, Schmelzp. 215°—220° (226°—228°) erhielt. Ich möchte mir erlauben, hier anzuführen, dass ich vor etwa einem halben Jahre ebenfals salzsaures Hydroxylamin auf d-, l- und i-usninsaures Kalium in wässriger Lösung unter Zusatz von 1—4 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat einwirken liess, aber stets nur die betreffende Säure, also d-, l-, i-Säure erhielt. Wurde die Lösung des Usniats so stark basisch gemacht, dass beim Zusatz einer wässrigen Lösung überhaupt kein Niederschlag entstand, sondern solcher erst auf Zusatz von Essigsäure sich bildete, so enthielt derselbe neben der betreffenden Säure noch eine davon verschiedene, in Alkohol leicht lösliche Substanz. Nach Erhalt der einen oder anderen der oben genannten Schriften gedenke ich, diese Versuche wieder aufzunehmen und darüber gelegentlich zu berichten.

Candelaria concolor (Dicks.) Th. Fr.

In meiner Mittheilung in den Berichten der deutschen chem. Ges. **30**, 365 heisst es: „das Physcion habe ich auch aus *Candelaria concolor* gewonnen, in welcher Flechte es frei von anderen Flechtenstoffen enthalten war, also auch nicht, entgegen der Angabe von Zopf, begleitet von Calycin.“ Nun hatte aber Zopf keine derartige Angabe gemacht, und da ich selbst die *Candelaria concolor* noch nicht untersucht hatte, so sah ich mich durch diesen Lapsus veranlasst, diese Flechte, welche in hiesiger Gegend sehr häufig vorkommt, einer Untersuchung zu unterwerfen, worüber anderen Ortes[1]) berichtet wurde. Dabei wurde jedoch nicht jener Defect erwähnt, da ich denselben sogleich in einer mir geeignet scheinenden Weise glaubte beseitigt zu haben.[2])

Zopf[3]), welcher diese Flechte vor mir untersuchte, wollte darin Aethylpulvinsäure gefunden haben, während ich beobachtete, dass diese Säure erst beim Kochen mit Alkohol aus einer von mir Dipulvinsäure genannten Substanz entstehe. Inzwischen hat nun Zopf[4]) das Nichtvorkommen der Aethylpulvinsäure in dieser Flechte ebenfalls erkannt und die Bildung derselben aus dem sogenannten Stictaurin nachgewiesen, welches in dieser Flechte vorkomme und identisch mit Dipulvinsäure sei oder wenigstens dazu sehr nahestehend. Dieses Stictaurin sei eine aus gleichen Mol.-Gew. von Calycin und Pulvinsäureanhydrid bestehende Substanz, welche beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allmählich Acetylstictaurin bilde, dagegen beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol Calycin und Aethylpulvinsäure.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **57**, 439.

[2]) Es geschah dies in der Art, dass ich diese Stelle in den betreffenden Separatabzügen, die ich bald nach dem Erscheinen der Mittheilung an verschiedene Fachgenossen versandte, richtig stellte. Wenn nun neuerdings Zopf (Ann. Chem. **306**, 291) beim Aufwärmen dieser Angelegenheit sagt, ich hätte diese Richtigstellung in Folge seiner Vorstellung vorgenommen, so bedauere ich sehr, dass ich von dieser „Vorstellung“ keinen Gebrauch machen konnte, als die Sache, für mich wenigstens, schon längst erledigt war.

[3]) Ann. Chem. **284**, 126; **297**, 309.

[4]) Das. **306**, 290.

Ich meinerseits fand dagegen bei der vermeintlichen Dipulvinsäure, welche ich aus dieser Flechte darstellen konnte, dass dieselbe beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur Pulvinsäureanhydrid und beim Kochen mit Alkohol (ohne Zusatz von Salzsäure) nur Aethylpulvinsäure bilde. Indess muss ich beifügen, dass ich die Mutterlauge, welche bei dem Pulvinsäureanhydrid resultirte und die nur minimale Mengen organischer Substanzen enthielt, nicht weiter berücksichtigte, und dass ich die wenigen röthlichen Krystalle, welche beim mehrstündigem Erwärmen der Dipulvinsäure noch übrig blieben, für unveränderte Dipulvinsäure hielt. In Wirklichkeit waren letztere aber Calycin, wie sich bei einer nachträglichen quantitativen und qualitativen Bestimmung ergab. Diese quantitative Bestimmung geht von der Thatsache aus, dass beim Kochen mit Alkohol das Calycin sich nicht verändert, dagegen dessen Begleiter in Aethylpulvinsäure übergeht. Letztere löst sich in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht, das Calycin dagegen bei 20° erst in 4400 Theilen absoluten Alkohols. Von der fraglichen Dipulvinsäure waren nun noch 0,0425 Grm. vorhanden, welche allerdings die paar röthlichen Krystalle aufgenommen hatten, die ich in 3 oder 4 kleinen Versuchen gewann. Diese 0,0425 Grm. Substanz gaben 0,0045 Grm. Calycin = 11%. Daraus ergiebt sich, dass die fragliche Dipulrinsäure zwar Calycin enthielt, allein nach allem zum urtheilen, erheblich weniger als 11%.

Ich habe mich mit diesem Resultat noch nicht beruhigt, sondern die Flechte an der Stelle, wo ich früher die Hauptmenge derselben sammelte, von neuem gesammelt und untersucht. Die hieraus erhaltene Substanz schmolz bei 211—212° und gab bei der Analyse von

0,1056 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, 0,2813 Grm. CO_2 und 0,035 Grm. H_2O = 72,64 % C und 3,68 % H.

0,117 Grm. gaben ferner beim 4stündigen Kochen mit 115 Ccm. absolutem Alkohol 0,018 Grm. Calycin.

Das Resultat der Elementaranalyse stimmt befriedigend mit dem früheren überein, dagegen wurde der Calycingehalt etwas grösser, nämlich zu 15,4% gefunden. Das Gemenge krystallisirt, wenn es in Essigsäureanhydrid gelöst wird, unverändert wieder aus; wird es aber längere Zeit damit gekocht,

so wird in dem Maasse, als sich das Calycin in Acetylcalycin verwandelt, das sich nicht mit Pulvinsäureanhydrid verbindet, letzteres frei, das dann für sich auskrystallisirt. Dass Zopf diese in Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur äusserst schwer lösliche Substanz nicht erhalten hat, bleibt mir daher räthselhaft.

Die erneute Untersuchung der *Candelaria concolor* hat also ergeben, dass diese Flechte neben Pulvinsäureanhydrid verhältnismässig geringe Mengen (etwa im Verhältniss 6:1) Calycin enthält.

Candelaria vitellina (Ehrh.).

Auch in dieser Flechte, in welcher Zopf[1]) früher einen Gehalt derselben an Aethylpulvinsäure und Calycin constatirt haben wollte, findet derselbe jetzt[2]) einen Gehalt an seinem „Stictaurin".

Ich habe diese Flechte an 4 Stellen gesammelt, nämlich 1. auf dem Bretterzaun des Schwarzwildparkes bei Bothnang (bei Stuttgart), an der Strasse von Bothnang nach dem „Schatten"; 2. auf Akazien und Pappeln auf der Feuerbacher Haide, und zwar am Wege von der „Doggenburg" zur Gaiseiche, 3. auf Linden und Ahorn an der Strasse von Wildbad nach Calmbach, unterhalb des Bahnhofs von Wildbad, und 4. auf Randsteinen an der Strasse von Calmbach nach Calw (Schwarzwald). Das Resultat dieser Untersuchung war wie folgt:

1. Die durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigte Substanz schmolz bei 214°—215°, während aus der Mutterlauge geringe Mengen einer Substanz erhalten wurden, die bei 208°—209° schmolz. Letztere konnte ihrer Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Die erstere Substanz wurde in Benzol gelöst und diese Lösung langsam in einem hohen Becherglase verdunsten gelassen. Es schieden sich einige derbe Krystalle (A) aus, welche sich auch von den übrigen durch ihre morgenrothe Farbe unterschieden. Dieselben wurden, so gut es ging, ausgelesen. Der Rest wurde

[1]) Ann. Chem. **284**, 123.
[2]) Das. **306**, 289.

mit einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Eisessigs behandelt, die Lösung vom Ungelösten (B) abgegossen, welche nun eine Krystallisation C gab. Die Fraction B wurde nochmals aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Die Substanz A schmolz bei 236° und bestand fast ganz aus Calycin, B schmolz bis 226° und gab 64,7 % Calycin, C schmolz bei 213°—214° und gab 41 % Calycin.

2. Die auf Akazien gesammelte Flechte zeigte einige Apothecien, die auf Pappeln gesammelte war frei davon. Beide Materialien wurden mit einander vereinigt.

Die erhaltene Substanz schmolz bei 214° und gab 47 % Calycin.

3. Die auf Randsteinen gesammelte Flechte gab eine Krystallisation, von welcher einige Krystalle, die sich durch eine dunklere Färbung auszeichneten, abgesondert wurden. Letztere schmolzen bei 234° und bestanden im wesentlichen aus Calycin. Der Hauptantheil schmolz dagegen bei 226° und gab 55,1 % Calycin.

4. Diese Flechte gab eine Substanz, welche bei 212° bis 213° schmolz und 35,8 % Calycin lieferte.

In allen diesen Fällen wurde beim Kochen mit Alkohol Aethylpulvinsäure erhalten.

Sticta aurata (Ach.).

Zopf[1]) erhielt diese Flechte, welche in der Bretagne vorkommt, aus einer Bezugsquelle, aus welcher auch die von mir untersuchte Flechte stammt. Es lag somit beiderseitig das gleiche Material vor.

Bei der Aetherextraction wurde von mir aus dieser Flechte eine Krystallisation erhalten, welche bezüglich der Form, der optischen Eigenschaften, der Löslichkeit und des Schmelzp. (211°—212°) mit dem von Zopf erhaltenen Stictaurin übereinstimmte, nicht aber bezüglich der procentischen Zusammensetzung, die sich Zopf, wie bisher bei den Flechtenstoffen stets, von anderer Seite ermitteln liess. Es gaben mir

0,2035 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, 0,523 Grm. CO_2 und 0,0635 Grm. H_2O.

---

[1]) Ann. Chem. 306, 282.

0,1935 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, 0,4940 Grm. CO_2 und 0,0620 Grm. H_2O.

0,1613 Grm. Substanz, aus heissem Eisessig umkrystallisirt und dann im Exsiccator getrocknet, 0,4155 Grm. CO_2 und 0,0515 Grm. H_2O.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurden 0,188 Grm. in 15,27 Grm. Benzol gelöst, und gab diese Lösung eine Erhöhung des Siedepunktes um 0,100°. Daraus würde für diese Substanz die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ sich ergeben.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$:	Gefunden von Hesse:			Vorländer:	
C	70,13	70,09	69,62	70,25	72,74	72,81 %
H	3,89	3,46	3,56	3,54	3,80	3,66 „
M	308	328	—	—	319.	

Beim 4stündigen Kochen mit absolutem Alkohol (0,130 Grm. Substanz auf 15 Ccm. Alkohol) wurden 34,6% Calycin und als einziges weiteres Produkt Aethylpulvinsäure erhalten. Es wurde nun diese Substanz 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und beim Erkalten eine Krystallisation erhalten, welche der angewandten Substanz in der Form ähnlich war, jedoch ganz wenig höher, bei 213°—214° schmolz.

0,179 Grm. dieser Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,461 Grm. CO_2 und 0,0575 Grm. H_2O, d. i. 70,22 % C und 3,57 % H.

In der Mutterlauge davon wurde eine minimale Menge Acetylcalycin gefunden, eine wesentliche Zersetzung dieser Substanz somit nicht beobachtet. Erst beim nachhaltigen Kochen bildete sich Pulvinsäureanhydrid einerseits und Acetylcalycin in erheblicher Menge andererseits. Jedoch zeigte das Pulvinsäureanhydrid noch einen sehr kleinen Gehalt an Calycin, der durch Kochen der Substanz mit absolutem Alkohol erkannt, indess nicht näher bestimmt wurde.

Ich möchte hier nur noch anführen, dass während die unmittelbar durch Aether erhaltene Substanz die Form und die physikalischen Eigenschaften des „Stictaurin“ von Zopf besass, dass die aus heissem Eisessig krystallisirte Substanz die Formen der bei *Candelaria concolor* erhaltenen Substanz zeigte, nämlich lange, glatte, nadelförmige Krystalle mit senkrechter oder fast senkrechter Abstumpfung und ohne Dichroismus.

Aus der essigsauren Mutterlauge, welche bei der Krystallisation dieser Substanz resultirte, wurden übrigens bei deren

Verdunstung einige Krystalle erhalten, die den vorigen sehr ähnlich waren, jedoch nach dem Umkrystalliren aus wenig heissem Eisessig bei 217° schmolzen.

Sticta Desfontainii α) munda DC.

Diese von Lechler in der Cordillera de Ranco (Chile) gesammelte schöne Flechte besitzt eine ockerfarbene bis gelbe Markschicht; es war anzunehmen, dass diese Färbung vielleicht durch ein ähnliches Gemisch bedingt werde, wie die Farbe der vorgenannten Flechte. Diese Vermuthung erwies sich auch als richtig und wurde bei der Aetherextraction dieser Flechte eine schöne rothgelbe Krystallisation erhalten, welche nach dem Umlösen aus der geringsten Menge heissem Eisessig bei 232° schmolz und beim Kochen mit Alkohol 69% Calycin gab, während dann in der Mutterlauge davon Aethylpulvinsäure enthalten war.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Farbkörper aus den genannten Flechten ein wechselndes Gemisch von Calcyin und einem anderen Körper sind, der beim Kochen mit Alkohol in Form von Aethylpulvinsäure zur Abscheidung gelangt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid dagegen als Pulvinsäureanhydrid. Ob nun in allen Fällen Pulvinsäureanhydrid ursprünglich vorhanden ist oder vielleicht Pulvinsäure, lässt sich aus diesen Resultaten nicht erkennen. Um ein Urtheil darüber zu erhalten, habe ich die hierbei in Betracht kommenden Stoffe: Calycin, Pulvinsäure und Pulvinsäureanhydrid für sich sowohl, wie in ihrem gegenseitigen Verhalten geprüft. Dabei ergab sich Folgendes:

1. Das Calycin, welches bei 243° schmilzt, löst sich bei 20° in 4400 Thln. absoluten Alkohols, und wird von diesem beim Kochen nicht verändert, desgleichen von Eisessig, in welchem es sich bei 20° sehr schwer löst. Wird es mit Essigsäureanhydrid gekocht, so verwandelt es sich in das bei 175° schmelzende Acetylcalycin; jedoch erfolgt diese Umwandlung sehr langsam, so dass sich beim Auflösen von Calycin in heissem Essigsäureanhydrid und sofortigem Abkühlen fast die ganze Menge Calycin unverändert ausscheidet.

2. Pulvinsäure löst sich sehr leicht in heissem und ziemlich leicht in kaltem Eisessig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es rasch in Pulvinsäureanhydrid verwandelt, das sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Mit Alkohol lässt sich diese Säure längere Zeit kochen, ohne in den Aethylester überzugehen, wird indess etwas Salzsäure hinzugesetzt, so entsteht auch dieser Ester. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 214°.

3. Pulvinsäureanhydrid, das bei 221°—222° schmilzt, krystallisirt aus heissem Essigsäureanhydrid oder Eisessig in eigenthümlichen zackigen Formen; es ist in diesen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich. Aus heissem Eisessig lässt es sich unverändert umkrystallisiren, dagegen bildet es mit heissem Alkohol alsbald Aethylpulvinsäure.

Hiernach war ausgeschlossen, dass bei obiger Untersuchung in dem einen oder anderen Falle ein Gemenge von Calycin mit Pulvinsäure vorliege, dagegen die Annahme berechtigt, dass fragliche Körper Gemenge von Calycin mit Pulvinsäureanhydrid seien. In der That ergab sich, dass, wenn Calycin mit Pulvinsäure zusammen in heissem Eisessig gelöst wurde, dass dann beim Erkalten Calycin krystallisirt, während Pulvinsäure gelöst bleibt; wurden dagegen Calycin und Pulvinsäureanhydrid zusammen in heissem Eisessig gelöst, so resultirten nun Krystallisationen, welche den oben erhaltenen vollkommen entsprachen. So wurde durch Zusammenkrystallisiren von 1 Mol. Calycin und 2 Mol. Pulvinsäureanhydrid eine Substanz gewonnen, die bei 211°—212° schmolz und welche der aus *Sticta aurata* erhaltenen und aus Eisessig umkrystallisirten in jeder Weise glich, freilich eine der Formel $C_{18}H_{12}O_5$, $(C_{18}H_{10}O_4)_2$ entsprechende Zusammensetzung ergab.

0,158 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,423 Grm. CO_2 und 0,0505 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,97	73,01 %
H	3,60	3,55 „ .

In einem Falle wurden aus Eisessig dichroitische Krystalle erhalten, die auch sonst vollkommen den Krystallen

glichen, welche direct durch Aether aus *Sticta aurata* erhalten wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 212°—213°.

0,1776 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,456 Grm. CO_2 und 0,059 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$:	Gefunden:
C	70,13	70,06 %
H	3,89	3,69 „ .

Obgleich aus der procentischen Zusammensetzung geschlossen werden müsste, dass in dieser Substanz Pulvinsäure enthalten sei, so haben doch, wie oben angeführt, Gegenversuche gelehrt, dass Pulvinsäure nicht die Fähigkeit besitzt, mit Calycin zusammen zu krystallisiren. Man wird hieraus weiter entnehmen, dass in dem sogenannten Stictaurin 2 Mol. H_2O enthalten sind, die beim Erwärmen auf 100°—120° oder selbst bei 140°—150° nicht losgelöst werden.

Wird anstatt der obigen Mischung eine solche von gleichen Mol.-Gew. Calycin und Pulvinsäureanhydrid genommen, so werden nun hübsche ziegelrothe Nadeln erhalten, welche bei 216°—217° schmelzen, und welche mit dem entsprechenden Körper, der aus *Candelaria vitellina* erhalten wird, vollkommen übereinstimmen. Wird dagegen mehr als 1 Mol. Calycin auf 1 Mol. Pulvinsäureanhydrid genommen, so krystallisirt dann etwas Calycin für sich aus gerade so, wie wir es bisweilen an den natürlichen Gemischen beobachten konnten.

Aus diesen Resultaten ziehe ich nun den Schluss, dass in den obengenannten Flechten nicht ein besonderer, eigenthümlicher Farbkörper vorkommt, sondern ein Gemenge von Calycin und Pulvinsäureanhydrid in wechselnden Verhältnissen, und dass das Calycin das genannte Anhydrid vor Veränderung (Ueberführung in Ester) schützt. Unter solchen Umständen sind daher die Bezeichnungen Dipulvinsäure und Stictaurin in der chemischen Litteratur zu streichen. Das Gleiche gilt für das Acetylstictaurin, insofern als dasselbe nichts anderes als Acetylcalycin ist.

Calycium chlorellum, *C. chlorinum* (Ach.) Kbr.

Auf den senkrechten Granit- und Gneiswänden des romantischen Wehrathales (Schwarzwald) sind oft kleinere oder grössere Flächen mit einem gelben Ueberzug bedeckt, welcher

mir gegenüber von anscheinend gebildeten Personen theils als natürlicher Schwefel, theils als Blüthenstaub bezeichnet wurde. Thatsächlich handelt es sich aber hier nur um die unentwickelte Flechte *Calycium chlorellum* oder wie sie auch genannt wird *Calycium chlorinum*. Sehr hübsch tritt diese Flechte auch hinter Todtmoos in dem „Rappenloch" auf, durch welche Felsenkluft sich einer der Bäche ergiesst, aus welchen dann die Wehra entsteht. Hier, in dem Rappenloch, war es mir möglich, ohne Zuhilfenahme von besonderen Vorrichtungen eine erhebliche Menge dieses schwefelgelben Ueberzugs zu sammeln, welcher sich als der sterile Thallus der ebengenannten Flechte erwies.

Als Bestandtheile dieser Flechte wurden grosse Mengen von Vulpinsäure, sowie Spuren von Leprarin ermittelt.

Diese Flechte stimmt also in chemischer Beziehung vollkommen mit der von St. Anton[1]) überein.

Calycium flavum.

Auf Bretterwänden, Eichen, sowie anderen Laubhölzern, seltener auf Nadelhölzern, befindet sich hin und wieder ein intensiv gelber Beschlag, über welchen die Lichenologen im Unklaren sind und diese unentwickelte Flechte der Einfachheit und wohl auch der Bequemlichkeit halber unter dem Namen *Lepra candelaris* verstehen. In dem Enzthale sowie in dem Eyachthale (Schwarzwald) kommt nun diese Flechte ganz besonders häufig vor, und trägt durch ihr massiges Vorkommen mit zu der Eigenartigkeit dieser Thäler bei. Bei meinem neulichen Aufenthalte in Wildbad bin ich nun dieser Sache etwas näher nachgegangen und es gelang mir schliesslich, diese Flechte auch fructificirend aufzufinden.

Mit Bezug darauf, dass Wiggers[2]) diese Flechte unter *Lepra flava* anführt, nenne ich dieselbe, da sie ein *Calycium* ist, *Calycium flavum*.

Die Kruste dieser Flechte ist weit verbreitet, anfangs körnig-staubig, später dicker (bis 1 Mm. dick), leuchtend citrongelb, trägt kleine Früchte, die fast eingesenkt bis zu 0,6 Mm.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 540.

[2]) Wiggers, dessen Pharmakognosie 1864, S. 497.

lang gestielt sind. Diese Stiele, äusserst zart, sind schwarz bis schwarzbraun. Das Fruchtgehäuse ist glatt, unbereift, die Frucht selbst kreiselförmig oder fast kreiselförmig mit kuglig gewölbter bis flacher, unbereifter Scheibe. Die Sporen sind fast elliptisch, 3—4 μ breit und 6—7 μ lang, farblos, in der Mitte durch eine Scheidewand getrennt und auch da, wo die Scheidewand die äussere Umhüllung trifft, sehr schwach eingezogen. Jedoch ist die Scheidewand bei 1160facher Vergrösserung nicht immer deutlich sichtbar und ebenso dann die Einschnürung. Beide Sporenabtheilungen enthalten ferner je ein rundliches Lumen.

Dass diese Fruchtbildung mit der Flechte oder Unterlage in intimem Conex steht, geht besonders dann hervor, wenn dieselbe mit Aether extrahirt wird und so die gelben Farbstoffe beseitigt werden.[1])

In dieser Flechte habe ich nun vor ca. 20 Jahren das Calycin aufgefunden und ist dieser Körper, welcher in derselben bis zu 5 % vorkommt, für dieselbe eigenthümlich. Gleichzeitig kommt aber noch ein anderer Farbkörper mit in Betracht, nämlich die Chrysocetrarsäure. Wird diese Flechte mit Aether am Rückflusskühler ausgezogen, so wird eine reichliche rothgelbe Krystallisation erhalten, die, wenn dieselbe mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt wird, an diese die Chrysocetrarsäure abgiebt, welche hieraus in üblicher Weise gewonnen werden kann. Dabei bleibt das Calycin ungelöst. Das Vorkommen von Chrysocetrarsäure neben Calycin ist für diese Flechte so charakteristisch, dass es nicht schwer hält, daran die Flechte selbst zu erkennen. Allerdings ist das Verhältniss zwischen Calycin und Chrysocetrarsäure nicht constant. So waltete in der Flechte, welche auf javanischer Chinarinde gesammelt war, die Chrysocetrarsäure vor, und auch in dem Material, welches ich auf einem Bretterzaun beim Schloss Solitude (bei Stuttgart) sammelte, wurden erhebliche Mengen

---

[1]) Diese Flechte wird von *Cyphelium trichiale* begleitet; jedoch hält es nicht schwer, sie von dieser kleinen Flechte zu unterscheiden, da deren Sporen rundlich sind und dunkelbraun gefärbt erscheinen. Uebrigens wurde von mir in *Cyphelium trichiale f. candelare*, Arnold, ebenfalls ein Calycingehalt nachgewiesen (Dies. Journ. [2] 58, 534).

von Chrysocetrarsäure gefunden. Eine Probe dieser Säure von letzterer Provenienz gab:

0,1532 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,377 Grm. CO_2 und 0,0575 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_8$:	Gefunden:
C	67,45	67,10 %
H	4,14	4,17 „.

Es lässt sich somit diese Flechte, welche meist in lepröser Form in der Natur vorkommt, auf chemischem Wege leicht bestimmen.

Acolium tigillare (Ach.) De Nots.

Diese Flechte wurde schon von Zopf[1]) untersucht und darin nur Rhizocarpsäure gefunden.

Die von mir untersuchte Flechte wurde auf einer Bretterwand eines Heustadels bei Wildbad gesammelt. Die Extraction derselben erfolgte in der von mir früher angegebenen Art mit Aether, wobei eine intensiv gelbe Lösung resultirte, die beim Waschen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat an diese eine neue Säure abgab, die ich Acolsäure nenne, während Rhizocarpsäure in Lösung blieb. Beim Verdunsten der Aetherlösung krystallisirte dann letztere Säure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wurde. Bei der ersten Krystallisation wird diese Säure noch mit einem Körper vermischt erhalten, der in zarten, weissen Nadeln krystallisirt, die, in der Hauptsache wenigstens, zweckmässig durch Schlämmen beseitigt werden, bevor das weitere Umkrystallisiren der Säure vorgenommen wird.

Was nun die Acolsäure betrifft, so scheidet sich deren Kaliumsalz sofort beim Waschen der betreffenden Aetherlösung in weissen Flocken ab. Dieselben werden abfiltrirt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die Säure in Aether aufgenommen, welcher sie bei der Destillation in weissen, strahligen Krystallen zurücklässt. Diese Säure löst sich in heissem Alkohol ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten

[1]) Ann. Chem. 295, 274.

in kleinen, weissen Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als sechsseitig erweisen und an den Enden durch rechtwinklig aufgesetzte Pinakoide abgestumpft sind. Sie ist ferner in heissem Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich, schwer löslich darin bei gewöhnlicher Temperatur und krystallisirt aus diesen Lösungen in kleinen Nadeln. Bei 176° schmilzt die Säure unter lebhafter Gasentwicklung. Die alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier, färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurroth, zeigt aber keine Färbung mit Chlorkalklösung. Die Lösung in verdünnter Kalilauge ist farblos; kohlensaures Kalium erzeugt in derselben einen weissen, flockigen Niederschlag des Kaliumsalzes, der sich in reinem Wasser wenig löst, leicht dagegen in Alkohol. In erwärmtem Ammoniak löst sich die Acolsäure farblos; beim Erkalten scheidet sich dann ein grosser Theil des entstandenen Ammoniumsalzes in kleinen, körnigen Krystallen ab. Beim Vermischen der erwärmten Auflösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryumlösung scheidet sich das Barytsalz sofort als weisse, krystallinische Fällung ab.

Wegen Mangels an Material muss ich mich auf diese wenigen Angaben über diese anscheinend interessante Säure beschränken, werde aber versuchen, weitere Mengen von dieser Flechte zu bekommen, um auch die Formel u. s. w. dieser Säure ermitteln zu können.

Dritter Abschnitt.

Cetraria islandica (L.) Ach.

Diese Flechte tritt in mehreren Varietäten auf, welche als *vulgaris*, *platyna*, *crispa*, *subtubulosa* u. s. w. unterschieden werden. Schnedermann und Knop[1]), welche anscheinend nur die beiden ersten Varietäten vor sich hatten, die sie auf dem Brocken sammeln liessen, fanden darin Cetrarsäure und Lichesterinsäure. Meine Untersuchung dieser jetzt officinellen Flechte ergab aber, dass die Cetrarsäure nicht in dieser Flechte ursprünglich enthalten ist, sondern sich erst unter dem Einfluss von Alkalien, kohlensauren Alkalien u. s. w., wenn solche

[1]) Ann. Chem. 55, 144.

zur Extraction angewendet werden, aus der vorhandenen Protocetrarsäure gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Protocetrarsäure}}{C_{30}H_{22}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Cetrarsäure}}{C_{26}H_{20}O_{12}} + \underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4}$$

bildet. Ich möchte beifügen, dass ich die Cetrarsäure von Schnedermann und Knop bisher noch in keiner Flechte antraf, dagegen mehrfach die Protocetrarsäure, und dass die Angabe von Zopf[1]), betreffend das Vorkommen von Cetrarsäure in den Flechten, wenigstens in den von Zopf bisher bezeichneten, irrthümlich ist.

Was die zweite Säure von Schnedermann und Knop betrifft, die Lichesterinsäure, so führten die bisherigen Untersuchungen darüber zu ganz erheblichen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung, Basicität und noch anderen Eigenschaften dieser Säure, die mich bestimmten, die früher mitgetheilte Untersuchung der Lichesterinsäure[2]) fortzusetzen.

Zu dieser neuen Untersuchung wurden wiederholt Proben von *Cetraria islandica* genommen, welche ich aus einer Stuttgarter Drogenhandlung bezog und zwar diese Flechte theils ganz, theils zerschnitten. Die ganze Flechte, welche aus Tirol stammte, bestand aus prächtigen Exemplaren der beiden Varietäten *vulgaris* und *platyna*, und war reichlich mit Apothecien ausgestattet. Bei den anderen aus Stuttgart bezogenen Proben konnte dagegen die Herkunft nicht sicher festgestellt werden; wahrscheinlich stammten dieselben theils aus Tirol, theils aus dem Fichtelgebirge. Von anderer Seite erhielt ich dann noch diese *Cetraria* aus dem Fichtelgebirge (von Wunsiedel), jedoch war dieselbe zerkleinert. In chemischer Beziehung erwiesen sich alle diese Bezüge gleich.

Weiter erhielt ich diese (und zwar unzerschnittene) Flechte aus einer Drogenhandlung in Frankfurt a. M., welche Flechte keine Apothecien erkennen liess und hauptsächlich aus den Varietäten *vulgaris* und *platyna*, zum geringeren Theile aus

---

[1]) Ann. Chem. **300**, 323, 327, 356.

[2]) Dies. Journ. [2] **57**, 303; **58**, 547.

der Varietät *subtubulosa* bestand. Wo diese Flechte gesammelt worden war, konnte indess nicht ermittelt werden. Endlich erhielt ich diese Flechte noch vom Brocken, wo sie im Frühjahr, gleich nach dem Schmelzen des Schnees, gesammelt wurde, welche der Flechte von Frankfurt glich und die nur etwas mehr von der letzteren Varietät enthielt.

Zur Aetherextraction, die am Rückflusskühler erfolgte, wurden je 1—3 Kgrm. Flechte angewandt und dann der Aether auf 1—3 Lit., der angewandten Flechte entsprechend, abdestillirt. Die sich hierbei abscheidende Protocetrarsäure wurde abfiltrirt, dann mit etwas Aether nachgewaschen und nun die Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat vollständig entsäuert. In dem Aether blieben dann noch Chlorophyll und Wachssubstanz gelöst, die bei der Destillation des Aethers einen halbkrystallinischen Rückstand gaben. Phytosterin oder dem ähnliche Körper, die nach Sinnhold[1]) in dieser Flechte enthalten sein sollen, und die sich nun in der fraglichen Aetherlösung befunden haben müssten, habe ich nicht bemerken können.

Die Waschflüssigkeit, welche durch in ihr suspendirte Theile trüb war, wurde ohne Weiteres mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der nun, nachdem derselbe klar filtrirt war, bis auf ein geringes Volumen, meist bis ein Stossen der Masse erfolgte, abdestillirt wurde. Fragliches Stossen wird durch die sich bei dieser Concentrirung der Lösung abscheidende Protocetrarsäure bedingt, die zweckmässig abfiltrirt wird, ehe die Destillation zu Ende geführt wird. Der schliessliche Rückstand enthält dann noch Spuren von dieser Säure, welche bei der folgenden Reinigung vollends beseitigt werden. Zunächst wird nun dieser Rückstand in der Wärme mit der fünffachen Menge Eisessig behandelt, bis keine Klumpen mehr bemerkt werden, dann die Masse erkalten gelassen, die sich ausscheidenden Krystalle nach 24 Stunden gesammelt und diese Procedur an dieser Abscheidung noch einmal wiederholt. Dabei werden grüne schmierige Substanzen, welche in Lösung bleiben, in der Hauptsache entfernt. Alsdann wird die Masse mit so viel Eisessig bei 80° erwärmt,

[1]) Arch. Pharm. 236, 506, 507.

dass sich die Lösung bei dieser Temperatur von dem Ungelösten gut abfiltriren lässt. Das Ungelöste enthält den Rest von Protocetrarsäure, sowie Dilichesterinsäure, die durch grünen Farbstoff dunkelgrün gefärbt ist, und welcher derselben so hartnäckig anhaftet, dass von der Gewinnung dieses Theils der Dilichesterinsäure abgesehen werden musste. Die klar filtrirte, eisessigsaure Lösung wird nun in der Wärme mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich bald eine prächtige Krystallisation abscheidet. Letztere wird gesammelt, in Aether gelöst und mit Thierkohle behandelt, dann die möglichst entfärbte Lösung durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand längere Zeit auf 80° bis 100° erhitzt, bis jeder Rückhalt von Aether oder von Alkohol, wenn der angewandte Aether nicht alkoholfrei war, beseitigt ist. Versäumt man dies, so geht bei der nunmehrigen Behandlung der Masse mit Eisessig bei 80°, bis sich die blättrigen Krystalle oder die fettigweisse Substanz gelöst hat, auch ein erheblicher Theil der Dilichesterinsäure mit in Lösung, die andernfalls ungelöst bleiben würde. Die Lösung wird bei 60°—80° von dem Ungelösten abfiltrirt, letzteres noch mit wenig Eisessig von 80° nachgewaschen und das klare, erwärmte Filtrat mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung der Lösung versetzt, worauf die Abscheidung der Säuremasse in hübschen Blättchen erfolgt. Diese Manipulationen wurden so lange wiederholt, bis sich die erhaltenen Krystalle völlig klar in der geringsten Menge Eisessig bei 80° lösten. Zuletzt wurden die Krystalle noch aus heissem Eisessig ohne folgenden Zusatz von heissem Wasser umgelöst.

Ich unterscheide nun zwischen α-Lichesterinsäure, β-Lichesterinsäure und γ-Lichesterinsäure als die Hauptantheile der so erhaltenen Lichesterinsäure.

α-Lichesterinsäure.

Diese Säure war sowohl in der aus Stuttgart erhaltenen (also in der Tiroler) Flechte, wie in der aus Wunsiedel (Fichtelgebirge) enthalten. Die nach dem früheren Verfahren gewonnene Säure zeigte im ersteren Falle den Schmelzp. 109°, im zweiten 107°—108°.

Erstere gab von 0,179 Grm., im Exsiccator getrocknet, 0,456 Grm. CO_2 und 0,154 Grm. H_2O, letztere von 0,2013 Grm. 0,5125 Grm. CO_2 und 0,1785 Grm. H_2O.

Diese Resultate befinden sich in guter Uebereinstimmung mit den früheren ingleichen das Resultat der Barytbestimmung in dem Barytsalz, indem 0,3572 Grm., bei 100° getrocknet, 0,1067 Grm. SO_4Ba gaben. Desgleichen die vermeintliche Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt bei 121° gefunden wurde, und die bei der Analyse von 0,2205 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,5545 Grm. CO_2 und 0,193 Grm. H_2O gab. Da bei der Sättigung der Säure mit $^1/_{20}$-Normalnatronlauge $M = 320$ gefunden wurde, so konnte man an die Formel $C_{19}H_{32}O_4$, welche Sinnbold für die Lichesterinsäure aufstellte, oder an $C_{18}H_{30}O_4$, welche ich dafür annahm, denken, wie aus folgender Zusammenstellung sich ergiebt.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{19}H_{32}O_4$:	$C_{18}H_{30}O_4$:	I.	II.
C	70,17	69,67	69,58	69,43 %
H	9,87	9,67	9,56	9,84 „ .
	$(C_{19}H_{31}O_4)_2Ba$:	$(C_{18}H_{29}O_4)_2Ba$:		
Ba	17,49	18,17		17,56 %
	$(C_{19}H_{31}(C_2H_3O)O_4$:	$C_{18}H_{29})C_2H_3O)O_4$:		
C	68,85	68,18		68,62 %
H	9,25	9,09		9,72 „ .

Indess ergab die quantitative Bestimmung des vermeintlichen Acetylderivates fast genau die Menge der angewandten Substanz, so dass hieraus geschlossen werden musste, dass durch das Essigsäureanhydrid nur eine gewisse Beimengung beseitigt werde.

In der That gestalteten sich diese Resultate sofort anders, als die Säure in das Kalium- oder Natriumsalz durch Sättigung mit Kali- oder Natronlauge übergeführt wurde, wobei die Sättigungscapacität der Säure von 320—326 resultirte, und diese Lösungen mit wässriger Salmiaklösung vermischt wurden. Dabei erstarrten die Lösungen bald zu einem Brei von feinen Nadeln des Ammoniumsalzes, der abgesaugt, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, nun die reine Säure ergab. Auch in der Weise lässt sich diese Säure reinigen, dass z. B. die Lösung des Natriumsalzes zu einem Drittel mit Salzsäure ausgefällt wird, die ausgeschiedene Säure dann in dem Rest der Natriumsalzlösung in der Wärme ge-

löst, dann erkalten gelassen wird, wobei nun fast reine α-Lichesterinsäure krystallisirt. Aus der Mutterlauge wird sodann zur Hälfte die Säure dargestellt und aus der andern Hälfte des Salzes umkrystallisirt, welche nun absolut rein erhalten wird. Dieses Verfahren beruht darauf, dass das α-Lichesterinsäuresalz ein gleiches Molekül α-Lichesterinsäure in der Wärme zu lösen vermag, beim Erkalten aber vollständig wieder ausscheidet. In der eben geschilderten Weise wurden aus einer grösseren Menge α-Lichesterinsäure 3 Fractionen *A*, *B* und *C* gewonnen, die sämmtlich bei 122°—123° schmolzen und optisch activ waren und zwar gab bei $c = 2$, $t = 15°$ und $l = 220$ Mm. in chloroformischer Lösung

A) $\alpha = +1{,}06°$, somit $[\alpha]_D = +24{,}7°$
B) $\alpha = +1{,}23°$, „ $[\alpha]_D = +27{,}9°$
C) $\alpha = +1{,}23°$, „ $[\alpha]_D = +27{,}9°$.

Die Fraction *A* enthielt daher noch kleine Mengen einer Säure, welche weniger stark auf die Ebene des polarisirten Lichtes wirkte, als die α-Lichesterinsäure. Um auch hieraus die fremde Substanz zu beseitigen, ist nur nöthig, diese Fraction an Natrium zu binden und in mässig concentrirter Lösung mit Salmiaklösung zu fällen, wobei α-lichesterinsaures Ammonium sich ausscheidet, die Beimengung aber in Lösung bleibt.

Die Analyse der in der einen oder anderen Weise erhaltenen und im Exsiccator getrockneten α-Lichesterinsäure ergab nun Folgendes:

I. 0,206 Grm. gaben 0,5035 Grm. CO_2 und 0,176 Grm. H_2O.
II. 0,205 Grm. gaben 0,4980 Grm. CO_2 und 0,1715 Grm. H_2O.
III. 0,2077 Grm. gaben 0,4885 Grm. CO_2 und 0,1755 Grm. H_2O.

Hieraus ergiebt sich die Formel der α-Lichesterinsäure zu $C_{18}H_{30}O_5$.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	66,25	66,65	66,25	66,05 %
H	9,20	9,49	9,29	9,66 „.

Die α-Lichesterinsäure bildet, aus heissem Eisessig umkrystallisirt, kleine weisse Prismen; wird aber der heissen Eisessiglösung heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung der Lösung hinzugesetzt, so krystallisirt sie in prächtigen, atlasglänzenden, grossen Blättern; sie löst sich leicht in

heissem Benzol und krystallisirt daraus ebenfalls in Blättern, die allerdings weniger gross sind, als aus der essigsauren Lösung, während sie in heissem Ligroïn ziemlich schwer löslich ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 122°—123°; höher erhitzt, stösst sie einen eigenthümlichen Fettgeruch aus. In Chloroform, worin sich die α-Lichesterinsäure leicht löst, zeigt dieselbe bei $c = 2$ und $t = 15°$ $[\alpha]_D = +27{,}9°$. Die alkoholische Lösung, welche sauer reagirt, giebt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk irgend welche Farbenreaction. Die α-Lichesterinsäure enthält daher kein freies Phenolhydroxyl; sie enthält überhaupt keine freie Hydroxylgruppe, da sie sich in Essigsäureanhydrid einfach löst, ohne damit zu reagiren.

Bei der Sättigung der alkoholischen Lösung mit $^1/_{10}$-Normalnatronlösung wurde $M = 323$ gefunden, dagegen ergab sich das Molekulargewicht der Säure in Benzollösung beim Sieden wesentlich höher. Angewandt wurden nämlich 14,33 Grm. Benzol, 0,165 Grm. Säure und damit eine Siedepunktserhöhung von 0,69° erzielt, woraus $M = 522$ folgt. Dieser höhere Werth erklärt sich zweifellos daraus, dass die α-Lichesterinsäure in der Wärme mehr oder weniger in $2C_{18}H_{30}O_5$ übergeht, was auch aus ihrem Verhalten zu ihren Alkalisalzen hervorgeht. Gleichwohl ist die α-Lichesterinsäure nur einbasisch und vermag daher nur eine Reihe von Salzen zu bilden.

Das Kaliumsalz, welches sich aus der concentrirten, wässrigen Lösung allmählich in farblosen Nadeln abscheidet, ist hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

0,252 Grm., bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen u. s. w. 0,061 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_5K$:	Gefunden:
K	10,76	10,88 %.

Das Natriumsalz konnte beim Verdunsten der wässrigen Lösung nur als amorpher, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand erhalten werden.

Das Ammoniumsalz, dessen Darstellung schon oben erwähnt ist, bildet zarte, weisse Nadeln, welche sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Wasser lösen, aber unlöslich in Salmiaklösung sind.

0,2275 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,524 Grm. CO_2 und 0,203 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{29}(NH_4)O_5$:	Gefunden:
C	62,60	62,81 %
H	9,56	9,91 „.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes, die mit einem Tröpfchen Ammoniak schwach basisch gemacht worden war, mit Chlorbaryum erhalten. Bei Zusatz von wenig Chlorbaryum entstand zunächst ein dichter, flockiger Niederschlag, der sich sofort wieder löste, aber auf Zusatz von weiteren Mengen Chlorbaryum bleibend wurde. Die gleiche Verbindung wird auch aus dem Ammoniaksalz erhalten, dessen Lösung ebenfalls vorher durch einen Tropfen Ammoniak schwach basisch zu machen ist (III). Das Barytsalz ist, einmal abgeschieden, unlöslich in kaltem Wasser und vollständig amorph.

I. 0,365 Grm., bei 120° getrocknet, gaben beim Verbrennen u.s.w. 0,106 Grm. SO_4 Ba.

II. 0,371 Grm., bei 120° getrocknet, gaben beim Verbrennen u.s.w. 0,108 Grm. SO_4Ba.

III. 0,368 Grm., bei 120° getrocknet, gaben beim Verbrennen u.s.w. 0,1088 Grm. SO_4 Ba.

	Berechnet für $(C_{18}H_{29}O_5)_2Ba$:	Gefunden: I.	II.	III.
Ba	17,45	17,07	17,11	17,33 %.

Wird die Lösung des Natrium- oder Ammoniumsalzes nicht mit Ammoniak schwach basisch gemacht, so enthalten dann die Niederschläge erheblich weniger Baryum, als sich nach der obigen Formel berechnet. So wurden beispielsweise in zwei solchen Versuchen bei 120° 16,14 % und 16,30 % Baryum gefunden. Dagegen wird kein grösserer, als der nach dieser Formel berechnete Baryumgehalt gefunden, wenn der Niederschlag in der mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. NH_3 versetzten Natriumsalzlösung gewonnen wird.

Das Silbersalz, durch Fällen des mit Ammoniak versetzten Natriumsalzes in wässriger Lösung mit Silbersalpeter erhalten, bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich leicht bräunt, namentlich rasch, wenn er feucht dem Licht ausgesetzt ist.

0,4415 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1105 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_5Ag$:	Gefunden:
Ag	24,94	25,03 %.

Der Methylester. Zur Darstellung desselben wird das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Jodmethyl vermischt und im geschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 90°—100° erhitzt. Die Lösung wird dann in einem flachen Gefässe verdunstet, der Rückstand mit Aether behandelt und dieser mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen. Bei der nunmehrigen Destillation bleibt der Methylester zunächst als ein Oel zurück, das indess rasch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol wird der Ester in langen farblosen Nadeln erhalten, welche sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen und bei 50,5° schmelzen.

0,2105 Grm., im Exsiccator getrockete Substanz, gaben 0,5175 Grm. CO_2 und 0,1825 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_5.CH_3$:	Gefunden:
C	67,05	67,04 %
H	9,41	9,63 „.

Der Aethylester, in analoger Art wie die vorige Verbindung dargestellt, wird als ein farbloses Oel erhalten, welches sich nach einiger Zeit in lange, strahlige Krystalle umlagert, die bei 29°—30° schmelzen. Dieser Ester löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser.

0,217 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,545 Grm. CO_2 und 0,1935 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_5.C_2H_5$:	Gefunden:
C	67,80	68,18 %
H	9,60	9,86 „.

Lichestron.

Die α-Lichesterinsäure giebt beim Kochen mit Barytwasser Kohlensäure an Baryt ab und verwandelt sich in das Lacton der Lichestronsäure. Zur Anwendung gelangte je 1 Grm. Säure, 4 Grm. Barythydrat, in ca. 200 Ccm. Wasser gelöst, und dauerte das Kochen $^1/_4$ Stunde lang. Wurde bis zu $^3/_4$ Stunde lang gekocht, so war die Ausbeute an Lichestron wesentlich geringer, während dagegen die an Lichestron-

säure zugenommen hatte. Die Reactionsmasse wird nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und dieser wiederholt mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, bis diese keine Säure mehr aufnimmt. Der Aether wird dann abdestillirt, der Rückstand in heissem Eisessig gelöst und diese Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf alsbald die Krystallisation des Lichestrons beginnt.

Das Lichestron bildet weisse, fettartig bis atlasglänzende Blättchen, schmilzt bei 83°—84°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig und ist optisch inactiv. Eine alkoholische Lösung röthet kaum blaues Lackmuspapier. Es wird der ätherischen Lösung durch Kaliumbicarbonatlösung nicht entzogen; wird es dagegen in wässriger Kaliumbicarbonatlösung suspendirt, so löst es sich allmählich auf und verwandelt sich in Lichestronsäure. Diese Umwandlung erfolgt bedeutend rascher, wenn anstatt Kaliumbicarbonat Kaliummonocarbonat genommen oder wenn erwärmt wird; sie erfolgt sofort bei der Behandlung mit Aetzlauge.

Das Lichestron ist nach der Formel $C_{17}H_{30}O_3$ zusammengesetzt.

0,202 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,534 Grm. CO_2 und 0,196 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,34	72,09 %.
H	10,68	10,71 „.

Dieses Lacton entsteht entsprechend der Gleichung: $C_{18}H_{30}O_5 = C_{17}H_{30}O_3 + CO_2$.

Lichestronsäure.

Bei dem vorgenannten Process mit Barythydrat bildet sich nebenbei auch Lichestronsäure, welche an Baryum gebunden zur Abscheidung gelangt, und zwar bildet sich von dieser Säure um so mehr, je länger gekocht wird. Diese Säure geht dann, wenn das Gemisch derselben mit Lichestron in Aether gelöst wird, bei der Behandlung dieser Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung an letztere über, woraus sie nun in üblicher Weise gewonnen werden kann. Jedoch kann die so erhaltene Säure unter Umständen etwas α-Lichesterinsäure enthalten, was sich

leicht durch die optische Prüfung ergiebt, da die Lichestronsäure optisch inaktiv, die α-Lichesterinsäure, wie wir oben gesehen haben, aktiv ist; dagegen wird die Lichestronsäure sofort frei von α-Lichesterinsäure erhalten durch Auflösen des Lichestrons in Sodalösung, was beim Erwärmen sehr rasch vor sich geht. Aus dieser Lösung wird dann die Säure in üblicher Weise gewonnen.

Die Lichestronsäure bildet, aus verdünntem Eisessig krystallisirt, mattweisse Prismen und Blättchen, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und ist in letzterer Lösung optisch inaktiv. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 80°. Ihre alkoholische Lösung reagirt stark sauer und vermag die Alkalien vollständig zu neutralisiren. Sie ist nach der Formel $C_{17}H_{32}O_4$ zusammengesetzt.

I. 0,195 Grm. direct erhaltene Säure, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4825 Grm. CO_2 und 0,188 Grm. H_2O.

II. 0,217 Grm., aus dem α-Lichestron dargestellt, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,5405 Grm. CO_2 und 0,2095 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	68,00	67,48	67,93 %
H	10,67	10,71	10,72 „ .

Die Bildung dieser Säure aus dem Lichestron erfolgt einfach nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{30}O_3 + H_2O = C_{17}H_{32}O_4.$$

Die Lichestronsäure ist einbasisch, sie enthält also nur eine COOH-Gruppe.

Von den Salzen dieser Säure wurde bis jetzt nur das Baryumsalz in fester Form dargestellt, und zwar in der Art, dass die Säure mit der berechneten Menge Kalilauge zusammengebracht wurde, dazu (auf 0,5 Grm. Säure) noch 2 Tropfen Ammoniak und bei gewöhnlicher Temperatur nun mit Chlorbaryum gefällt. Es schied sich Baryumsalz als schwerer, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher, krystallinischer Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen, lang gestreckten, rhombischen Blättchen bestand.

0,2098 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0188 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,065 Grm. SO_4Ba.

	Ber. für $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ba + 4H_2O$:	Gefunden:
Ba	16,97	16,95 %
$4H_2O$	8,92	8,96 „ .

β-Lichesterinsäure.

Diese Säure wurde in der aus Frankfurt erhaltenen *Cetraria islandica* angetroffen. Die Darstellung derselben erfolgte in derselben Weise, wie bei der vorigen Säure, nur mit dem Unterschied, dass beim Vermischen des Natriumsalzes mit Salmiaklösung die fragliche Säure in Lösung blieb. Zwar erzeugte jeder Tropfen der gesättigten Salmiaklösung, in die andere Lösung eingetragen, eine gelatinöse Ausscheidung in letzterer, allein dieselbe löste sich beim Umrühren derselben bis auf eine Kleinigkeit auf. Ueberhaupt wurde mit dem Zusatz von Salmiaklösung so lange fortgefahren, bis eine bleibende gelatinöse Fällung eintrat, worauf nach 24 Stunden filtrirt wurde.

Aus der Lösung wurde nun die Säure in üblicher Weise selbst dargestellt, welche jedoch immer noch kleine Mengen von Dilichesterinsäure enthielt. Um sie davon zu befreien, wurde aus etwa 2 Drittel der Säure das Natriumsalz dargestellt, darin das übrige Drittel der Säure bei gelinder Wärme aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei sich neben Verunreinigungen nahezu der gelöste Antheil der Säure wieder abschied. Aus dem Filtrat wurde alsdann die β-Lichesterinsäure in bekannter Weise rein erhalten.

Diese Säure bildet, aus wenig heissem Eisessig krystallisirt, undeutliche, körnige Krystallaggregate, aus mässig verdünnter Essigsäure dagegen Blättchen und schmilzt bei 121°. Ihr Drehungsvermögen beträgt bei $c = 2$ und $t = 15°$ in chloroformischer Lösung $[\alpha]_D = + 27{,}9°$. Dasselbe ist also ebenso gross, wie bei der α-Säure. Ueberhaupt kommt dieselbe mit der α-Säure vielfach überein, nur unterscheidet sie sich von derselben, soweit bis jetzt ermittelt werden konnte, wesentlich dadurch, dass ihr Ammoniumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist und durch einen Ueberschuss von Salmiaklösung gelatinös ausfällt.

0,162 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,394 Grm. CO_2 u. 0,137 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	66,25	66,33 %
H	9,20	9,36 „.

Zu Barythydrat verhält sich die β-Säure beim Kochen ganz so wie die α-Säure; es scheidet sich kohlensaurer Baryt, lichestronsaurer Baryt und Lichestron ab. Die Trennung dieser Körper kann in derselben Weise erfolgen, wie oben angeführt. Von den Salzen dieser Säure wurde das Natrium- und Baryumsalz dargestellt. Ersteres ist unkrystallisirbar, in kaltem Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde in einem Falle in der Kälte direct mit Chlorbaryumlösung gefällt, wobei ein weisser, flockiger Niederschlag entstand, der in kaltem Wasser unlöslich war, und in einem zweiten Falle so, dass die Lösung vor der Fällung mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. NH_3 vermischt worden war. In dem ersteren Falle blieb der Baryumgehalt etwas gegen die Berechnung zurück (I), in dem anderen schlug derselbe eine Kleinigkeit vor (II u. III).

I. 0,3992 Grm., erst im Exsiccator, dann bei 120° getrocknet, gaben 0,0355 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,1062 Grm. SO_4Ba.

II. 0,225 Grm., erst im Exsiccator, dann bei 120° getrocknet, gaben 0,0195 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,063 Grm. SO_4Ba.

III. 0,229 Grm., erst im Exsiccator, dann bei 120° getrocknet, gaben 0,0205 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,0635 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{18}H_{29}O_5)_2Ba + 4H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
Ba	15,94	15,64	16,46	16,31 %
$4H_2O$	8,38	8,89	8,66	8,94 „.

γ-Lichesterinsäure.

Diese Säure wurde in der Flechte vom Brocken angetroffen. Dieselbe gleicht den vorigen Lichesterinsäuren und unterscheidet sich von der α-Säure insbesondere dadurch, dass sie ein in Wasser leicht lösliches Ammoniumsalz bildet, von β- (wie auch von der α-) Säure durch ihr Barytsalz. Der Schmelzpunkt der Rohsäure lag bei 106°—108°, der der reinen Säure bei 121°—122°. Aus der Sättigungscapacität ergab sich $M = 340$, aus der Siedepunktsmethode in Benzollösung $M = 527$. Auch hier ist anzuführen, dass sich die γ-Säure in Benzollösung beim Erwärmen offenbar zum grösseren Theile vorübergehend poly-

merisirt, wie auch die wässrige Alkalilösung dieser Säure die Fähigkeit besitzt, das gleiche Mol-Gew. γ-Lichesterinsäure in der Wärme zu lösen. Bei der optischen Probe wurde für diese Säure in chloroformischer Lösung bei $c = 2$, $l = 220$ und $t = 15^0$ $[\alpha]_D = +16{,}0^0$ gefunden. Die γ-Lichesterinsäure dreht also etwa $^2/_3$mal so stark nach rechts, als die beiden anderen Säuren.

Die Zusammensetzung der γ-Lichesterinsäure wurde wie folgt ermittelt:

I. 0,2465 Grm., bei 80° getrocknet, gaben 0,6015 Grm. CO_2 und 0,210 Grm. H_2O.

II. 0,213 Grm., bei 80° getrocknet, gaben 0,520 Grm. CO_2 und 0,1775 Grm. H_2O.

III. 0,2085 Grm., bei 80° getrocknet, gaben 0,5145 Grm. CO_2 und 0,180 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{18}H_{30}O_5$:	$C_{19}H_{32}O_5$:	I.	II.	III.
C	66,25	67,07	66,54	66,58	67,20 %
H	9,20	9,41	9,46	9,25	9,58 „.

Die γ-Lichesterinsäure zeigt die Löslichkeitsverhältnisse wie die α- oder β-Lichesterinsäure. Wird das Natriumsalz dieser Säure mit etwa 1 Mol-Gew. NH_3 und dann mit Chlorbaryumlösung vermischt, so entsteht das Baryumsalz als ein weisser, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher indess bedeutend mehr Ba enthält als die Barytsalze der α- und β-Säure.

0,1785 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0845 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{18}H_{28}O_5Ba$:	$C_{19}H_{30}O_5Ba$:	
Ba	29,71	28,84	27,88 %.

Dieses Resultat würde nun zwar besser zu $C_{20}H_{32}O_5Ba$ stimmen, allein ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass dieses Salz kleine Mengen von einbasischem Salze enthielt.

Paralichesterinsäure.

Diese Säure habe ich früher[1]) schon erwähnt; dieselbe wurde jetzt in sehr kleiner Menge aus der fraglichen Flechte von verschiedener Provenienz, namentlich aus der vom Brocken, erhalten. Diese Säure geht in die Salmiakfällung über, die bei

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 549.

der Brockenflechte fast ganz aus dem Ammoniumsalz der Paralichesterinsäure bestand. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde durchgehends bei 182° gefunden, und entspricht ihre Zusammensetzung anscheinend der Formel $C_{20}H_{34}O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,79	67,62 %
H	9,60	9,96 „.

Leider wurde von dieser Säure so wenig erhalten, dass diese frühere Bestimmung in der einen oder anderen Weise nicht controllirt werden konnte.

Ausser diesen Säuren wurden in der fraglichen Flechte noch zwei Säuren aufgefunden, wovon die eine nur in Spuren darin vorkommt, die andere, welche ich Dilichesterinsäure nenne, aber bis zu 0,1 %. Die erstere Säure wird von Salmiaklösung aus der Lösung der Alkalisalze der α-, β- und γ-Lichesterinsäure gefällt und bleibt ungelöst, wenn die Fällung mit überschüssiger Salzsäure und Aether geschüttelt wird. Dieselbe löst sich bedeutend schwieriger in heissem Eisessig als die Paralichesterinsäure, und scheidet sich daraus beim Erkalten der Lösung in gelatinösen Massen ab, welche aus zarten Nadeln bestehen. Aus Alkohol scheidet sich dieselbe in mattweissen Kügelchen ab, die sich leicht in heissem Benzol lösen. Der Schmelzpunkt wurde für die aus Alkohol erhaltene Substanz zu 140°, für die aus Eisessig krystallisirte zu 152° gefunden. Diese Differenz dürfte dadurch bedingt sein, dass in dem einen oder anderen Falle die Substanz noch nicht ganz rein war.

I. 0,2209 Grm. aus Alkohol krystallisirte und im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,5345 Grm. CO_2 und 0,1905 Grm. H_2O.

II. 0,2225 Grm. aus Eisessig krystallisirte und im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,5390 Grm. CO_2 und 0,194 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	66,25	66,26	66,06 %
H	9,20	9,46	9,68 „.

Diese Säure hat also die gleiche procentische Zusammensetzung wie die α- und β-Lichesterinsäure, und dürfte wohl ein Polymeres von $C_{18}H_{30}O_5$ sein. Dagegen unterscheidet sich das Barytsalz bezüglich seiner Zusammensetzung wesentlich von den entsprechenden Salzen jener Säuren. Zur Anwendung kam eine Auflösung dieser Säure in Ammoniak und wurde mit

Chlorbaryum ein weisser amorpher Niederschlag erhalten, der unlöslich in kaltem Wasser war.

0,0925 Grm. dieser Verbindung, erst im Exsiccator, dann bei 120° getrocknet, gaben beim Verbrennen u. s. w. 0,0613 Grm. SO_4Ba.

Dieses Resultat entspricht nun der Formel $(C_{18}H_{27}O_5)_2Ba_3$, welche

	verlangt:	gefunden:
Ba	38,88	39,05 %.

Die erhaltene Menge dieser Säure war leider so gering, dass ich mich auf diese wenigen Versuche mit derselben beschränken musste. Die zweite Säure, welche die obigen Säuren in dieser Flechte begleitet, ist die

Dilichesterinsäure.

Diese Säure wird, in der Hauptsache wenigstens, am besten in der Art aus den Rohlichesterinsäuren abgeschieden, dass dieselben nach vorherigem ein- bis zweistündigem Erhitzen auf etwa 80° mit so viel Eisessig bei 80° behandelt werden, bis dass das Ungelöste flockig geworden ist. Dann wird bei 80° filtrirt und die ungelöste Dilichesterinsäure mit gleichwarmem Eisessig nachgewaschen. Zur Reinigung derselben wird sie in der geringsten Menge Aether aufgenommen, diese Lösung auch, wenn nöthig, mit Thierkohle entfärbt, und dann mit Eisessig vermischt, bis keine Vermehrung des Niederschlags mehr erfolgt. Dabei wird die Dilichesterinsäure niedergeschlagen, während die Verunreinigung derselben in Lösung bleibt.

Die Dilichesterinsäure ist nahezu unlöslich in heissem Eisessig, löst sich aber leicht in Aether, in heissem Chloroform oder Amylalkohol, wenig in Benzol, nicht in Ligroïn, kaltem und heissem Alkohol, nicht in Kali- oder Natronlauge, in Kalium- oder Natriumcarbonat, Ammoniak und Barytwasser, dagegen aber erheblich in den Alkalisalzen der obengenannten Lichesterinsäuren, sowie meist in den Lösungen der freien Säuren selbst, namentlich in fein vertheilter Form. Werden die Gemenge von Dilichesterinsäure und der Lichesterinsäuren für sich auf 80° erhitzt, so wird die darin fein vertheilte Dilichesterinsäure offenbar compacter, vielleicht krystallinisch, und löst sich nun nicht oder kaum in der essigsauren Lösung dieser Säuren. Eine bestimmte Krystallform konnte indess an der so getrennten Säure nicht beobachtet werden.

Die Dilichesterinsäure schmilzt bei 272° und entwickelt in höherer Temperatur denselben Fettgeruch wie die obigen Lichesterinsäuren unter denselben Bedingungen. Die lufttrockne Säure enthält 5%—12% Wasser, das vollständig bei 130° entweicht. Dann ist dieselbe nach $C_{36}H_{60}O_{10}$ zusammengesetzt.

0,1935 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,4695 Grm. CO_2 und 0,165 Grm. H_2O.

0,2085 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,5065 Grm. CO_2 und 0,1765 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	66,25	66,17	66,25 %
H	9,20	9,42	9,40 „.

Die Formel $C_{36}H_{60}O_{10}$ findet ihre Stütze in der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode.

Angewandt wurden 23,51 Grm. Chloroform; es betrug nun die Siedepunktserhöhung bei

0,129 Grm. Substanz 0,031°, somit $M = 680$,
0,2425 „ „ 0,059°, „ $M = 639$,
0,3525 „ „ 0,081°, „ $M = 677$,

im Mittel $M = 659$, während sich für obige Formel $M = 652$ berechnet.

Die Dilichesterinsäure ist auch optisch aktiv und zwar beträgt bei $c = 2$, $t = 15°$ in chloroformischer Lösung $[\alpha]_D = +15{,}2°$.

Wie vorhin erwähnt, löst sich diese Säure nicht in Alkalien, sie verbindet sich aber gleichwohl damit, mit denselben in Wasser unlösliche Salze bildend. Das Kaliumsalz, und in ähnlicher Weise lassen sich die anderen Salze erhalten, wird dargestellt, indem die ätherische Lösung der Säure mit Kalilauge geschüttelt wird. Es scheidet sich das Kaliumsalz als weisse, breiige Masse ab, die nach Beseitigung des Aethers und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser lufttrocken weisse Brocken darstellt, die leicht zu Pulver zerdrückt werden können.

0,3155 Grm. desselben gaben bei 130° 0,0415 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,0655 Grm. SO_4K_2.

Dieses Resultat entspricht der Formel $C_{36}H_{58}O_{10}K_2 + 6H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
2K	9,37	9,32 %
$6H_2O$	12,91	13,15 „.

Das lufttrockne Natrium-, Ammonium- und Baryumsalz sind weisse, in Wasser unlösliche Massen. In welcher Weise sich die Dilichesterinsäure zu überschüssigem Barytwasser beim Kochen verhält, konnte noch nicht geprüft werden und werde ich, wenn irgend möglich, darauf später zurückkommen. Während dieselbe nahezu unlöslich in Eisessig ist, löst sie sich in Essigsäureanhydrid beim Kochen ziemlich gut auf, ohne indess Acetyl aufzunehmen; dieselbe verhält sich also in letzterer Beziehung wie die α-, β- und γ-Lichesterinsäure.

Ueberblickt man nun diese Resultate, so ergiebt sich, dass sich die obige Zusammensetzung der Lichesterinsäuren meist erst dann einstellt, nachdem sie die Form eines ihrer Salze, z. B. das Natriumsalz, passirt hat. Man könnte daraus schliessen, dass bei dem Uebergang der anfänglichen Substanz in das Salz eine Aenderung ihrer Zusammensetzung statthat, entweder in der Art, dass der Sauerstoff der Luft zur Wirkung kommt oder vielleicht, dass Wasser addirt wird. Was den ersteren Punkt betrifft, so habe ich mich davon überzeugt, dass die fragliche Substanz, welche ca. 69,5 % C und 9,5 % H enthielt, als zu ihr über Quecksilber verdünnte Kalilauge trat, keinen Sauerstoff aufnahm. Demnach wird man an eine Wasseraufnahme denken müssen, dass also anfänglich eine gewisse Menge eines Lactons zugegen war, welches sich bei der weiteren Behandlung, also auch schon beim Titriren, in die betreffende Säure, z. B. in α-Lichesterinsäure umsetzt. Meine Versuche, dieser Lactone habhaft zu werden, waren bislang erfolglos, jedoch sollen dieselben zu geeigneter Zeit fortgesetzt werden.

Sinnhold[1]) fand für seine Lichesterinsäure den Schmelzpunkt 124,5°—125° und bezeichnete deren Ammoniumsalz als gut krystallisirend; ich möchte fast glauben, dass in fraglicher Säure α-Lichesterinsäure vorlag und in dessen Lichesteryl-

---

[1]) Archiv Pharm. 236, 504. In einer Anmerkung dazu bemerkt Boehm, dass nicht völlig reine Lichesterinsäure wohl zu niedrige, niemals zu hohe Kohlenstoffzahlen gab, was anzudeuten scheint, dass in den Versuchen Sinnhold's auch α-Lichesterinsäure mit im Spiele war. Hesse.

säure Lichestron. Allerdings kann das Lichestron in kalischer Lösung als solches nicht bestehen, sondern verwandelt sich in Lichestronsäure, allein es wäre immer möglich, dass gerade so rasch, wie sich das Lichestron in Lichestronsäure verwandelt, unter noch nicht näher bekannten Verhältnissen der entgegengesetzte Vorgang stattfinden kann. Die Lichesterylsäure hat das gleiche Aussehen, die gleiche Löslichkeit, fast den gleichen Schmelzpunkt und fast die gleiche Zusammensetzung, wie das Lichestron, so dass die Identität beider wohl in Frage kommen könnte. Freilich ist das Lichestron keine Säure und kann direct keine Salze bilden; aber es wird sofort zur Säure, wenn es mit Alkalien in Berührung kommt, und eben diese Eigenschaft entging wohl der Beobachtung Sinnhold's. Dieser Chemiker erwähnt auf S. 507 seiner Abhandlung noch einen weiteren Bestandtheil der fraglichen *Cetraria*, nämlich das Phytosterin, das sich aus der essigsauren Lösung seiner Lichesterinsäure in Flocken abgeschieden haben soll. Ich habe oben schon angegeben, dass es mir nicht gelang, in dieser Flechte Phytosterin, oder einen phytosterinartigen Körper, wie sich Sinnhold an einer anderen Stelle ausdrückt, aufzufinden. Aber auch die bezügliche Angabe Sinnhold's passt nicht auf Phytosterin (oder einen phytosterinartigen Körper), sondern auf Dilichesterinsäure, die sicherlich, nachdem sich etwas davon beim Erkalten in Flocken abgeschieden hatte, noch reichlich in Lösung war.

Hilger und Buchner[1]) reinigten ihre Säure durch Umkrystallisiren aus Petroläther und dann aus Alkohol und liessen so wahrscheinlich eine erhebliche Menge der Dilichesterinsäure ebenfalls in ihrer Lichesterinsäure. Aber auch die Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop dürfte reichliche Mengen von dieser Säure enthalten haben. Letztere Chemiker fanden für die betreffenden Salze einen wesentlich höheren Metallgehalt als Andere; eine Erklärung für diese Thatsache giebt wohl die oben mitgetheilte Untersuchung der Brockenflechte.

Aus meinen jetzigen Untersuchungen der *Cetraria islandica* ergiebt sich, dass die chemischen Bestandtheile derselben nach

[1]) Ber. 23, 462.

dem Standort dieser Pflanze variiren, dass diese Variation aber nur die Lichesterinsäure betrifft, die in verschiedenen, aber im Ganzen meist recht ähnlichen Formen in dieser Flechte auftritt.

Zum Schlusse mag noch das Vorkommen der „Lichesterinsäure" in der *Cetraria cucullata* erwähnt werden, über welches Zopf[1]) berichtet. Diese „Lichesterinsäure" schmolz bei 104°—105° gerade so, wie die aus *Cetraria islandica*. Vorländer, welcher einige Versuche darüber ausführte, berichtete an Zopf: „Die Säure verwandelt sich beim Erhitzen auf 70°—80° nach vorherigem Schmelzen in eine wachsartige Masse, welche sich im Gegensatze zur ursprünglichen Substanz in warmem Alkohol und in Natronlauge nur schwer löst." Aus diesem Bericht schliesse ich, dass Zopf's „Lichesterinsäure" erhebliche Mengen Dilichesterinsäure enthielt. Aus was der Rest dieser Säure bestand, ist aus Zopf's bezüglichen Mittheilungen nicht ersichtlich.

Feuerbach bei Stuttgart, 12. October 1900.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

82. Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleïnsäure und ihre Acetylverbindung;

von

Alexander Kasansky.

Um die Umwandlungsprodukte der Ricinoleïnsäure näher zu studiren, unternahm ich, unter Anleitung von Hrn. Privatdocent A. Albitzky, das Verhalten genannter Säure zu Bromwasserstoff zu untersuchen.

In dieser Richtung wurden von mir drei Versuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben.

[1]) Ann. Chem. **306**, 292.

säure Lichestron. Allerdings kann das Lichestron in kalischer Lösung als solches nicht bestehen, sondern verwandelt sich in Lichestronsäure, allein es wäre immer möglich, dass gerade so rasch, wie sich das Lichestron in Lichestronsäure verwandelt, unter noch nicht näher bekannten Verhältnissen der entgegengesetzte Vorgang stattfinden kann. Die Lichesterylsäure hat das gleiche Aussehen, die gleiche Löslichkeit, fast den gleichen Schmelzpunkt und fast die gleiche Zusammensetzung, wie das Lichestron, so dass die Identität beider wohl in Frage kommen könnte. Freilich ist das Lichestron keine Säure und kann direct keine Salze bilden; aber es wird sofort zur Säure, wenn es mit Alkalien in Berührung kommt, und eben diese Eigenschaft entging wohl der Beobachtung Sinnhold's. Dieser Chemiker erwähnt auf S. 507 seiner Abhandlung noch einen weiteren Bestandtheil der fraglichen *Cetraria*, nämlich das Phytosterin, das sich aus der essigsauren Lösung seiner Lichesterinsäure in Flocken abgeschieden haben soll. Ich habe oben schon angegeben, dass es mir nicht gelang, in dieser Flechte Phytosterin, oder einen phytosterinartigen Körper, wie sich Sinnhold an einer anderen Stelle ausdrückt, aufzufinden. Aber auch die bezügliche Angabe Sinnhold's passt nicht auf Phytosterin (oder einen phytosterinartigen Körper), sondern auf Dilichesterinsäure, die sicherlich, nachdem sich etwas davon beim Erkalten in Flocken abgeschieden hatte, noch reichlich in Lösung war.

Hilger und Buchner[1]) reinigten ihre Säure durch Umkrystallisiren aus Petroläther und dann aus Alkohol und liessen so wahrscheinlich eine erhebliche Menge der Dilichesterinsäure ebenfalls in ihrer Lichesterinsäure. Aber auch die Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop dürfte reichliche Mengen von dieser Säure enthalten haben. Letztere Chemiker fanden für die betreffenden Salze einen wesentlich höheren Metallgehalt als Andere; eine Erklärung für diese Thatsache giebt wohl die oben mitgetheilte Untersuchung der Brockenflechte.

Aus meinen jetzigen Untersuchungen der *Cetraria islandica* ergiebt sich, dass die chemischen Bestandtheile derselben nach

[1]) Ber. 23, 462.

dem Standort dieser Pflanze variiren, dass diese Variation aber nur die Lichesterinsäure betrifft, die in verschiedenen, aber im Ganzen meist recht ähnlichen Formen in dieser Flechte auftritt.

Zum Schlusse mag noch das Vorkommen der „Lichesterinsäure" in der *Cetraria cucullata* erwähnt werden, über welches Zopf[1]) berichtet. Diese „Lichesterinsäure" schmolz bei 104°—105° gerade so, wie die aus *Cetraria islandica*. Vorländer, welcher einige Versuche darüber ausführte, berichtete an Zopf: „Die Säure verwandelt sich beim Erhitzen auf 70°—80° nach vorherigem Schmelzen in eine wachsartige Masse, welche sich im Gegensatze zur ursprünglichen Substanz in warmem Alkohol und in Natronlauge nur schwer löst." Aus diesem Bericht schliesse ich, dass Zopf's „Lichesterinsäure" erhebliche Mengen Dilichesterinsäure enthielt. Aus was der Rest dieser Säure bestand, ist aus Zopf's bezüglichen Mittheilungen nicht ersichtlich.

Feuerbach bei Stuttgart, 12. October 1900.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

82. Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleïnsäure und ihre Acetylverbindung;

von

Alexander Kasansky.

Um die Umwandlungsprodukte der Ricinoleïnsäure näher zu studiren, unternahm ich, unter Anleitung von Hrn. Privatdocent A. Albitzky, das Verhalten genannter Säure zu Bromwasserstoff zu untersuchen.

In dieser Richtung wurden von mir drei Versuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben.

[1]) Ann. Chem. **306**, 292.

Die Ricinölsäure, welche durch Verseifen von Ricinusöl erhalten worden war, wurde von gesättigten Säuren anfangs durch Auskrystallisiren der letzteren aus alkoholischer Lösung in der Kälte befreit; darauf wurde die in der Lösung verbliebene Ricinoleïnsäure in ihr Bleisalz verwandelt und letzteres durch Aether extrahirt. Die aus dem in Aether gelösten Bleisalze gewonnene Säure wurde, nachdem der Aether abdestillirt war, in Arbeit genommen.

Erster Versuch. Zu diesem Vorversuche wurde die Ricinoleïnsäure in der Kälte mit gasförmigem Bromwasserstoff, welcher aus Bromkalium und verdünnter Schwefelsäure gewonnen worden war, behandelt. Die Bromwasserstoffsäure wurde durch Hindurchleiten der Dämpfe durch eine Röhre, die mit rothem Phosphor gefüllt war, von Brom befreit.

Die Sättigung mit Bromwasserstoff wurde einige Stunden hindurch ausgeführt, alsdann wurde das Reactionsprodukt, nach Aufbewahren bis zum folgenden Tage, einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erwärmen wurde das Bromür in Aether gelöst und gehörig mit Wasser gewaschen. Die vom Wasser getrennte ätherische Lösung des Bromürs wurde durch ein trocknes Filter filtrirt und von Aether durch Destillation befreit. Dieses Bromür gab nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Analyse folgendes Resultat:

0,386 Grm. der Substanz gaben 0,2025 Grm. AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	$C_{18}H_{33}BrO_2$:	Gefunden:
Br	36,16	22,13	22,32 %.

In der Voraussetzung, dass das Bromür noch Wasser enthalten konnte, wurde es auf dem Wasserbade in Verlauf von einigen Stunden getrocknet und aufs Neue analysirt.

0,2410 Grm. der Substanz gaben 0,1275 Grm. AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	$C_{18}H_{33}BrO_2$:	Gefunden:
Br	36,16	22,13	22,51 %.

Aus diesen Werthen geht hervor, dass sich hier ein Monobromprodukt bildet durch Ersatz der Hydroxylgruppe in der Ricinoleïnsäure durch Brom. Um die Natur dieses Produktes zu bestimmen, wurde es der Reduktion unterworfen. Eine alkoholische Lösung des Bromürs wurde auf dem Wasserbade mit Zink bei Gegenwart von Salzsäure einige Stunden hindurch erwärmt; nachdem die alkoholische Lösung vom überschüssigen

Zink abgegossen war, wurde der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde dann mit Wasser gekocht und die nach dem Erkalten erstarrte ölige Schicht der Verseifung zwecks Gewinnung etwa bei der Reaction gebildeter Fettsäuren unterworfen.

Die nach der Verseifung abgeschiedenen Fettsäuren wurden einige Mal aus Petroläther, Alkohol und Aether umkrystallisirt Hierbei wurden schliesslich zwei Produkte erhalten. Das eine derselben schmolz bei 68°—70° und erstarrte bei 67°—66°, das andere besass den Schmelzp. 50°—53° und erstarrte bei 48° von dem ersteren Produkt wurde mehr als von letzteren erhalten. Bei der Analyse der Substanz vom Schmelzp. 68°—70° wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,1440 Grm. der Subst. gaben 0,3980 Grm. CO_2 u. 0,1595 Grm. H_2O.
2. 0,1560 Grm. der Subst. gaben 0,4290 Grm. CO_2 u. 0,1805 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,05	75,37	75,00 %
H	12,67	12,30	12,85 „.

Aus diesen Daten ergiebt sich, dass das erste Reduktionsprodukt Stearinsäure ist.

Bei der Analyse des zweiten Reduktionsproduktes vom Schmelzp. 50°—53° wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,1695 Grm. der Subst. gaben 0,4560 Grm. CO_2 u. 0,1860 Grm. H_2O.
2. 0,1225 Grm. der Subst. gaben 0,3300 Grm. CO_2 u. 0,1345 Grm. H_2O.

	Gefunden: 1.	2.
C	73,37	73,47 %
H	12,19	12,19 „.

Dieses Produkt stellt wahrscheinlich keine einheitliche Substanz vor; es war in sehr geringer Menge erhalten worden, welche keine weitere Reinigung zuliess; daher musste davon abgesehen werden, die Zusammensetzung genau zu bestimmen

Demnach bewies der Reduktionsversuch mit dem Bromür, dass das letztere der Hauptmenge nach aus Bromstearinsäure bestand, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach Ricinoleïnsäure, die nicht mit Bromwasserstoff in Reaction getreten war, beigemengt war.

Zweiter Versuch. Auf Grund der Resultate, welche beim ersten Versuche erhalten waren, wurde die Reaction des Bromwasserstoffs auf Ricinoleïnsäure einer längeren Zeitdauer überlassen, wobei 54 Grm. der letzteren Säure in Arbeit ge-

nommen wurden. Das im vorliegenden Falle abgeschiedene Bromür (72 Grm.) gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,4430 Grm. der Substanz[1]) gaben 0,3355 Grm. AgBr.
2. 0,5245 Grm. der Substanz[2]) gaben 0,4075 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
Br	36,16	32,23	33,06 %

Wie ersichtlich, nähert sich das hier erhaltene Bromür in seiner Zusammensetzung der Formel einer Dibromstearinsäure.

Dasselbe wurde der Reduction unter denselben Bedingungen unterworfen, wie im vorher beschriebenen Versuche. Nach dem Umkrystallisiren des hier erhaltenen Produktes (58 Grm.) aus Petroläther, Alkohol und Aether wurde nur eine Substanz vom Schmelzp. 69°—71° und Erstarrungsp. 70° bis 69° erhalten, welche sich bei der Analyse als Stearinsäure erwies:

1. 0,1175 Grm. der Subst. gaben 0,3260 Grm. CO_2 u. 0,1340 Grm. H_2O.
2. 0,1490 Grm. der Subst. gaben 0,4135 Grm. CO_2 u. 0,1680 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,05	75,67	75,69 %
H	12,67	12,67	12,53 „

Es kann demnach auf Grund des ermittelten Verhaltens der Ricinoleïnsäure zu Bromwasserstoff geschlossen werden, dass ein Molekül der letzteren, Dank der doppelten Kohlenstoffbindung, sich an ein Molekül der ersteren anlagert und gleichzeitig eine Substitution des Hydroxyls der Ricinoleïnsäure durch Brom erfolgt. So wird Dibromstearinsäure gebildet, welche bei der Reduction die Stearinsäure giebt.

Diese Umwandlung der Bromstearinsäure in Stearinsäure unter Einfluss von einem Reductionsmittel zeigt, dass sich in der aus Ricinoleïnsäure erhaltenen Dibromstearinsäure die Bromatome im Molekül nicht an benachbarten Kohlenwasserstoffatomen befinden, da viele Fälle über die Dibromide der isomeren Oleïn- und isomeren Erucasäuren bekannt sind, welche darthun, dass solche Dibromide, falls die Bromatome im Molekül an benachbarte Kohlenstoffatome angelagert sind, nur beide Bromatome abspalten, sie aber nicht durch Wasserstoff ersetzen lassen.

Gegenwärtig sind für die Ricinoleïnsäure folgende zwei Constitutionsformeln vorgeschlagen:

1. $CH_3-(CH_2)_5-CH.OH-CH=CH-(CH_2)_8-COOH$.[3])
2. $CH_3-(CH_2)_5-CH.OH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$.[4])

Eine Säure von der ersten Constitution kann mit Bromwasserstoff Dibromsäure geben, welche die Bromatome sowohl

---

[1]) Im Exsiccator getrocknet. [2]) Bei 100° getrocknet.
[3]) F. Krafft, Ber. 21, 2734. [4]) A. G. Goldsobel, Ber. 27, 3121.

an benachbarten Kohlenstoffatomen, als auch an Kohlenstoffatomen, die nicht benachbart sind, enthalten.

$$CH_3-(CH_2)_5-CHBr-CHBr-CH_2-(CH_2)_8-COOH$$
$$CH_3-(CH_2)_5-CHBr-CH_2-CHBr-(CH_2)_8-COOH.$$

Die Säure der Constitution 2) muss aber nur Dibromsäuren geben, deren Bromatome an Kohlenstoffatome angelagert sind, die sich nicht in benachbarter Stellung befinden:

$$CH_3-(CH_2)_5-CHBr-CH_2-CHBr-CH_2-(CH_2)_7-COOH$$
$$CH_3-(CH_2)_5-CHBr-CH_2-CH_2-CHBr-(CH_2)_7-COOH.$$

Vorausgesetzt, dass sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleïnsäure beide der Theorie nach möglichen Dibromstearinsäuren bilden, wie es in analogen Fällen nicht selten ist, so musste nach der ersten Constitutionsformel der Ricinoleïnsäure erwartet werden, dass sich bei der Reduction der Dibromsäuren zwei Produkte bilden, und zwar eine Stearinsäure und eine Säure von der Zusammensetzung der Oleïnsäure; nach der zweiten Constitutionsformel der Ricinoleïnsäure konnte nur eine: die Stearinsäure erwartet werden.

Weil nun der obige zweite Versuch darthut, dass bei der Reduction der erhaltenen Dibromstearinsäure nur eine Stearinsäure erhalten wird, so erlaubt dieser Umstand in Verbindung mit anderen Thatsachen, welche von Goldsobel ermittelt sind, den Schluss, dass die von diesem vorgeschlagene Constitutionsformel an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Dritter Versuch. Wie hervorgehoben, erfolgt die Anlagerung von Bromwasserstoff an Ricinoleïnsäure bei den ersten beiden Versuchen in der Weise, dass ausser einer Anlagerung von einem Molekül Bromwasserstoff gleichzeitig eine Substitution des Hydroxyls durch Brom erfolgt. Es war demnach interessant, den Versuch unter solchen Bedingungen anzustellen, dass nur eine Anlagerung von einem Molekül Bromwasserstoff erfolgt, das Hydroxyl aber intact bleibt. Bei einem derartigen Reactionsverlaufe müsste sich Bromoxystearinsäure bilden, welche bei der Reduction Oxystearinsäure giebt. Das Interesse dieser Untersuchung bestand auch darin, diese Oxysäure mit Säuren anderer Provenienz zu vergleichen.

Die Hydroxylgruppe vor der Substitution durch Brom zu sichern, gelang mir durch vorherigen Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch die Acetylgruppe. Zu diesem Zwecke wurden 65 Grm. Ricinoleïnsäure mit 33 Grm. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre 8 Stunden lang auf 130° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in eine Schale gegossen und der Ueberschuss von Anhydrid, sowie die freie Essigsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade beseitigt. Das erhaltene Acetylprodukt wurde in einen Kolben gebracht, mit Eisessig übergossen und darauf mit Bromwasserstoff vollständig ge-

sättigt. Das erhaltene Bromür wurde in Aether gelöst und mit Wasser sorgfältig von Essigsäure und Bromwasserstoffsäure befreit. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Trocknen gab das Produkt (90 Grm.) bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3685 Grm. des Bromürs gaben 0,1595 Grm. AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{34}BrO_2.OC_2H_3O$:	Gefunden:
Br	19,00	18,42 %.

Die Reduction des Bromürs wurde in Alkohollösung durch Zinn und Salzsäure ausgeführt. Nach Verseifung des Reactionsproduktes durch Kalihydrat, zwecks Zerlegung etwa gebildeten Esters, und Zersetzung der Kalisalze durch Salzsäure wurden 51 Grm. fester Säure erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether den Schmelzp. 81°—82° und den Erstarrungsp. von 78,5°—78° zeigte. Bei der Analyse dieser Verbindung wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,1120 Grm. der Subst. gaben 0,2350 Grm. CO_2 u. 0,1220 Grm. H_2O.
2. 0,1425 Grm. der Subst. gaben 0,3770 Grm. CO_2 u. 0,1540 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{35}(OH)O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	72,00	71,83	72,15 %
H	12,00	12,10	12,01 „.

Diese Analysen beweisen, dass sich im gegebenen Falle wirklich eine Säure von der Zusammensetzung der Oxystearinsäure bildet; diese war aber nach ihren Eigenschaften verschieden von den Oxystearinsäuren anderer Herkunft, was besonders deutlich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Aether bewiesen wird.

2,3150 Grm. einer Lösung dieser Säure in Alkohol von 99,5° (nach Tralles) enthielten bei 20,5° 0,3065 Grm. Säure; folglich sind in 100 Thln. der Alkohollösung 13,24 Thle. Säure enthalten. 4,5500 Grm. einer Aetherlösung enthielten 0,2455 Grm. Säure bei 18,5°; folglich sind in 100 Thln. der Aetherlösung 5,39 Thle. Säure enthalten.

Somit ist die Oxystearinsäure aus Ricinoleïnsäure leichter in Alkohol und Aether löslich, als diejenigen Oxystearinsäuren, welche aus Oleïn- und Elaïdinsäure erhalten werden, und unterscheidet sich noch von den letzten Säuren durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt. Von der von Hell[1]) aus Bromstearinsäure erhaltenen Oxystearinsäure unterscheidet sie sich noch mehr durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Aether.

Die Untersuchung dieser neuen Oxystearinsäure wird fortgesetzt werden.

[1]) Ber. 24, 2890.

Ueber arrylthiosulfonsaure und arrylsulfinsaure Diazosalze;

von

J. Troeger und E. Ewers.

(Mittheilung aus dem pharmac.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die ersten Versuche, Diazosalze mit Sulfinsäuren umzusetzen, sind von W. Koenigs[1]) ausgeführt worden. Derselbe erhielt benzolsulfinsaures Diazobenzol, $C_6H_5N{=}N.SO_2C_6H_5$, als er salpetersaures Diazobenzol in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von benzolsulfinsaurem Salz versetzte. Dieses benzolsulfinsaure Diazobenzol ist für ein Diazosalz eine relativ sehr beständige Verbindung, es gleicht hinsichtlich seiner Beständigkeit dem diazobenzolsulfonsauren Kalium. Aus Koenigs' Arbeit ist ersichtlich, dass nur sulfinsaures Salz, nicht aber sulfonsaures Salz mit Diazobenzolnitrat sich zu einer schwer löslichen Verbindung umsetzte, und ein beständiges Diazosalz zu bilden im Stande war. Dass es aber, entgegen dieser Angabe von Koenigs, auch gelingt, lösliche Diazosalze mit löslichen sulfonsauren Salzen zu un- bezw. schwerlöslichen sulfonsauren Diazosalzen umzusetzen, beweisen die Patente von P. Becker[2]) in Moskau (D. P. 81039, D. P. 86367 u. D. P. 92237). Nicht blos die Tetrazosalze des Benzidins und seiner Homologen, sondern auch die Nitrodiazobenzole liefern mit α- bezw. β-naphtalinsulfonsaurem Natrium äusserst beständige feste Diazosalze. Hantzsch[3]) hat nun ferner durch Einwirkung von Alkalisulfit auf Diazobenzol vor dem von E. Fischer zuerst beschriebenen gelben beständigen benzoldiazosulfonsauren Salze ein orange gefärbtes labiles Salz von derselben Zusammensetzung erhalten, das sich bald in das erwähnte stabile gelbe Salz umlagert. Im Anschluss an die

[1]) Koenigs, Ber. 10, 1531.

[2]) Becker, Ber. 28, Ref. 665; 29, Ref. 460 u. Chem. Centralbl. 68, II, 454.

[3]) A. Hantzsch, Ber. 27, 1726.

Arbeit von Hantzsch, in welcher die labile und stabile Form als structuridentisch und stereoisomer bezeichnet werden, hat H. v. Pechmann[1]) das benzolsulfinsaure Diazobenzol, welches sowohl hinsichtlich seiner Structur sowie seiner relativen Beständigkeit dem benzoldiazosulfonsauren Kalium von E. Fischer gleicht, geprüft, ob dasselbe auch in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann, gelangte jedoch bei seinen Versuchen immer nur zu dem von W. Koenigs beschriebenen, prächtig krystallisirenden Produkte, ohne eine labile, stereoisomere Modification zu beobachten. Gleichfalls nicht in stereoisomeren Formen, sondern nur in einer beständigen Modification existirt das von H. v. Pechmann dargestellte Benzolsulfon-p-nitrodiazobenzol. In einer von A. Hantzsch und M. Singer[2]) veröffentlichten Arbeit sind weitere Umsetzungsprodukte von Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure beschrieben, die alle relativ beständig sind und nur in einer stabilen Form auftreten.

Neuerdings liegt eine weitere Arbeit vor, die speciell sich mit der Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazosalze befasst. In dieser von E. v. Meyer[3]) in Gemeinschaft mit Jenichen ausgeführten Arbeit sind vorläufig das p-Tolylsulfondiazobenzol sowie ein aus diesem durch Einwirkung von Anilin gewonnenes Umsetzungsprodukt verzeichnet.

Vor ca. 9 Jahren hat der eine von uns sich mit der Umsetzung von Diazosalzen mit sulfinsauren und thiosulfonsauren Salzen befasst. Gelegentlich dieser nicht zur Veröffentlichung gelangten Versuche wurde ausser dem von Koenigs beschriebenen Benzolsulfondiazobenzol auch das neuerdings von E. v. Meyer und Jenichen dargestellte p-Toluolsulfondiazobenzol dargestellt und analysirt. Im Anschluss an diese beiden angeführten Körper wurde damals auch ein Umsetzungsprodukt von Diazobenzolnitrat mit benzolthiosulfonsaurem Kalium erhalten, jedoch nicht eingehender untersucht. Wir haben nun neuerdings die von dem einen von uns früher ausgeführten Versuche wieder aufgenommen, jedoch, um in das Arbeitsgebiet von A. Hantzsch und E. v. Meyer nicht einzugreifen,

---

[1]) H. v. Pechmann, Ber. 28, 862.
[2]) A. Hantzsch u. M. Singer, Ber. 30, 312.
[3]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 56, 272.

dieselben in der Hauptsache nur auf die Umsetzung der Diazosalze mit thiosulfonsauren Salzen beschränkt. In dem ersten Theile dieser Arbeit sollen die Reactionsprodukte der Tetrazosalze des Benzidins und des Tolidins mit thiosulfonsauren und sulfinsauren Salzen beschrieben werden, im zweiten Theile nur die thiosulfonsauren Salze der von den Monaminen sich ableitenden Diazokörper. Wir haben in der Benzidin- und Tolidinreihe die sulfinsauren Salze mit dargestellt und untersucht, weil wir anfangs es nicht für ausgeschlossen hielten, dass bei der leichten Zerlegbarkeit der Thiosulfonsäuren in Sulfinsäuren und Schwefel die mit thiosulfonsauren Salzen erhaltenen Reactionsprodukte einfach nur Gemische von Schwefel und sulfinsauren Diazokörpern sein könnten. Durch eine grosse Anzahl von in dieser Richtung angestellten Versuchen hat sich jedoch ergeben, dass derartige Gemische nicht vorliegen, sondern dass völlig einheitliche Verbindungen entstehen, die allerdings zuweilen recht merkwürdige Umwandlungen erfahren. So sind z. B. die benzol- und p-toluolthiosulfonsauren Salze des Bisdiazodiphenyls und des Bisdiazoditolyls Produkte, die einige Zeit nach ihrer Abscheidung aus sehr schönen einheitlichen Krystallen bestehen, die aber schon nach kurzem Stehen ihre krystallinische Structur vollständig wieder verlieren und dann amorph werden. Die Reactionsprodukte hingegen, die mit sulfinsauren Salzen entstehen, sind immer amorph und gleichen in ihrer äusseren Beschaffenheit den Produkten, die mit thiosulfonsauren Salzen erhalten werden und eine Umwandlung in amorphe Produkte erfahren haben. Alle Körper, sowohl diejenigen, die man mit den thiosulfonsauren als auch diejenigen, welche man mit den sulfinsauren Salzen erhält, sind schön goldgelb, zuweilen auch wohl orangegelb gefärbt. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren ist bei den thiosulfonsauren Diazokörpern unmöglich, da durch Wärmezufuhr der Stickstoff sehr leicht abgespalten wird. Von den sulfinsauren Salzen sind einige in kaltem Essigäther und Chloroform löslich und lassen sich aus dieser Lösung mittelst Petroläther wieder ausfällen. Krystallinisch fallen jedoch die Produkte hierbei nicht aus. Wir haben daher durchweg die gut ausgewaschenen und getrockneten Rohprodukte direct zur Analyse verwendet. Wie schon oben angeführt, sind alle im ersten Theile dieser Arbeit

beschriebenen Körper goldgelbe bezw. orangerote Produkte, die beim Liegen in trockener Luft ausserordentlich beständig sich erweisen. Zuweilen zeigen sie beim längeren Liegen an der belichteten Oberfläche eine dunklere Nuance in der Färbung; ganz dunkelbraun bis violett können sie werden an ihrer Oberfläche, wenn man sie längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure liegen lässt. Worauf diese eigenthümliche Erscheinung zurückzuführen ist, vermögen wir bisher noch nicht zu erklären. In Wasser sind sie fast durchweg unlöslich bezw. schwerlöslich. Gewisse thiosulfonsaure Diazosalze scheinen allerdings in zwei Modificationen aufzutreten, in einer Wasser löslichen Form, die sich aus der wässrigen Lösung in schönen Krystallen beim längeren Stehen abscheidet, und in einer amorphen, in Wasser schwer löslichen Form. Auch in organischen Lösungsmitteln werden nur wenige gelöst, es sind hauptsächlich nur die sulfinsauren Diazosalze, die sich mitunter in Chloroform oder auch wohl in Essigäther lösen. Werden die thiosulfonsauren bezw. sulfinsauren Diazosalze mit Anilin oder Nitrobenzol erwärmt, so lösen sie sich unter gleichzeitiger Abspaltnng von Stickstoff auf. Aus den Lösungen in Anilin erhält man nach Beseitigung des Anilins mit verdünnter Säure braune amorphe, leicht verharzende Produkte, auf deren weitere Untersuchung verzichtet werden musste. Mit alkoholischem Aetzkali geben die in dieser Arbeit beschriebenen Diazosalze carminrothe Färbungen. Da die thiosulfonsauren und sulfinsauren Diazosalze bei der Bestimmung des Stickstoffs, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Cyanverbindungen, meist zu niedere Werthe ergaben, haben wir ihre leichte Zersetzlichkeit durch Nitrobenzol benutzt, um den Stickstoffgehalt zu ermitteln. Die abgewogenen Produkte wurden in einem weiten Reagensglase nach Austreibung der Luft durch luftfreie Kohlensäure mit wenig Nitrobenzol erhitzt, erst sehr gelinde, gegen Ende der Operation etwas stärker, und der abgespaltene Stickstoff über Kalilauge gesammelt. Erwähnt sei noch, dass man den Stickstoff auch in der Weise ermitteln kann, dass man im Schiffchen im offenen Verbrennungsrohre in einem Kohlensäurestrome die Diazosalze zur Verpuffung bringt.

Im Nachstehenden mögen zunächst die verschiedenen, von uns dargestellten Diazoverbindungen der Benzidin- und Tolidin-

reihe, die nach folgenden Gleichungen sich bilden, angeführt sein.

$$\begin{matrix} C_6H_4N = NCl \\ | \\ C_6H_4N = NCl \end{matrix} + 2C_6H_5SO_2SK = 2KCl + \begin{matrix} C_6H_4N = N.S.SO_2C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4N = N.S.SO_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Bisdiazodiphenylchlorid. — Benzolthiosulfonsaures K. — Di-thiophenylsulfonbisdiazodiphenyl.

$$\begin{matrix} C_6H_4N = NCl \\ | \\ C_6H_4N = NCl \end{matrix} + 2C_6H_5SO_2Na = 2NaCl + \begin{matrix} C_6H_4N = NSO_2C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4N = NSO_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Bisdiazodiphenylchlorid. — Benzolsulfinsaures Na. — Di-phenylsulfonbisdiazodiphenyl.

In den thiosulfonsauren Diazoverbindungen liegen in gewissem Sinne Analoga von Verbindungen vor, die von P. Becker[1]) durch Umsetzung von Diazosalzen des Benzidins etc. mit Natriumthiosulfat dargestellt worden sind und gleich den ersteren gelbe amorphe, in Wasser unlösliche Produkte von grosser Beständigkeit bilden, trotzdem sich aber noch mit Phenolen etc. kuppeln lassen.

I. Theil.

Ueber die Einwirkung von arrylthiosulfonsauren und arrylsulfinsauren Salzen auf Bisdiazodiphenylchlorid bezw. Bisdiazoditolylchlorid.

A) Bisdiazodiphenylchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die thiosulfonsauren Salze der aromatischen Reihe, die zu diesen Versuchen dienten, sind gut krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Produkte, deren wässrige Lösung beim Stehen eine allmähliche Zersetzung erfährt. Fast momentan erfolgt diese Zerlegung, wenn freie Mineralsäuren zugegen sind. Es ist desshalb nöthig, in völlig neutralen Lösungen zu arbeiten. Zu diesem Zwecke haben wir das feste, vollständig neutral reagirende Bisdiazodiphenylchlorid in wässriger Lösung mit den thiosulfonsauren Salzen umgesetzt, indem wir die entsprechenden Componenten in genau der Theorie entsprechenden Mengen auf einander einwirken liessen. Bei späteren Versuchsreihen hat sich herausgestellt, dass ein Abstumpfen der freien Mineral-

[1]) P. Becker, Ber. 18, Ref. 635.

säure in der Diazolösung mittelst Natriumbicarbonat ebenso glatte und exacte Umsetzung mit den thiosulfonsauren Salzen zulässt. Behufs dessen wurde salzsaures Benzidin mit etwas mehr als der zur Zersetzung des Natriumnitrits berechneten Menge Salzsäure versetzt, dann diazotirt und der geringe Säureüberschuss mit festem Natriumbicarbonat abgestumpft. Bringt man jetzt zu der kalt gehaltenen, diazotirten, vollständig neutral reagirenden, filtrirten Flüssigkeit die Lösung des thiosulfonsauren Salzes, so fällt momentan das thiosulfonsaure Diazosalz aus.

Di-thiophenylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{24}H_{18}N_4S_4O_4 = C_6H_5SO_2S.N{=}N.C_6H_4.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$. Wurde als goldgelber Niederschlag erhalten, aus feinen Krystallnadeln bestehend, die aber nach verhältnissmässig kurzer Zeit schon ein amorphes Pulver bilden. Der Zersetzungspunkt der trocknen Diazoverbindung liegt bei ca. 129°—130°.

Analysen.

I. 0,2048 Grm. Substanz gaben 0,3912 Grm. CO_2, entsprechend 0,10669 Grm. C = 52,09 % C und 0,0583 Grm. H_2O, entspr. 0,06477 Grm. H = 3,16 % H.

II. 0,1668 Grm. Substanz gaben 0,2875 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03948 Grm. S = 23,6 % S.

III. 0,1560 Grm. Substanz gaben, bei 21° und 763 Mm. Druck, 14,2 Ccm. feuchten N = 10,4 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{18}N_4S_4O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{24}	= 288 = 51,99	52,09	—	—
H_{18}	= 18 = 3,25	3,16	—	—
N_4	= 56 = 10,10	—	—	10,4 %
S_4	= 128 = 23,10	—	23,6	—
O_4	= 64 = 11,55	—	—	—
	554.			

Di-thio-p-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{26}H_{22}N_4S_4O_4 = CH_3.C_6H_4SO_2S.N{=}N.C_6H_4.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$. Bildet einen goldgelben amorphen Körper, der sich bei ca. 147° zersetzt. Auch hierbei scheidet sich unter gewissen Bedingungen das Reactionsprodukt erst in feinen gelben Nadeln ab.

Analysen.

I. 0,1780 Grm. Substanz gaben 0,3480 Grm. CO_2, entsprechend 0,09491 Grm. C = 53,32 % C und 0,0694 Grm. H_2O, entspr. 0,00771 Grm. H = 4,33 % H.

II. 0,1854 Grm. Substanz gaben 0,2976 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,040872 Grm. S = 22,04% S.

III. 0,2298 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 21 Ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 749 Mm. Druck, entsprechend 10,14% N.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{22}N_4S_4O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{26}	= 312 = 53,61	53,32	—	—
H_{22}	= 22 = 3,78	4,33	—	—
N_4	= 56 = 9,62	—	—	10,14%
S_4	= 128 = 21,99	—	22,04	—
O_4	= 64 = 10,99	—	—	—
	582 99,99.			

Di-thio-o-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{26}H_{22}N_4S_4O_4$. Wird als orangegelber amorpher Niederschlag erhalten bei der Einwirkung von o-toluolthiosulfonsaurem Kalium auf Diphenyltetrazochlorid. Der Zersetzungspunkt ist nicht scharf festzustellen, liegt bei ca. 140°. Eine Schwefelbestimmung des Produktes ergab einen etwas zu hohen Werth (24% S anstatt 22%). Es dürfte dies auf eine mechanische Beimengung von Schwefel zurückzuführen sein.

Di-thio-β-naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{32}H_{22}N_4S_4O_4 = C_{10}H_7SO_2SN{=}N.C_6H_4.C_6H_4.N{=}NS.SO_2C_{10}H_7$. Wird als gelber amorpher Niederschlag erhalten. Zersetzungsp. 131°—133°.

Analysen:

I. 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,5088 Grm. CO_2, entsprechend 0,13876 Grm. C = 58,3% C und 0,0841 Grm. H_2O, entspr. 0,00934 Grm. H = 3,92% H.

II. 0,2321 Grm. Substanz gaben 0,4983 Grm. CO_2, entsprechend 0,1359 Grm. C = 58,55% C und 0,0868 Grm. H_2O, entspr. 0,00964 Grm. H = 4,15% H.

III. 0,2120 Grm. Substanz gaben 0,3014 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04139 Grm. = 19,52% S.

IV. 0,1925 Grm. Substanz gaben 13,8 Ccm. feuchten N bei 23° und 760 Mm. Druck = 8,08% N.

Berechnet auf die Formel $C_{32}H_{22}N_4S_4O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{32}	= 384 = 58,71	58,3	58,55	—	—
H_{22}	= 22 = 3,36	3,92	4,15	—	—
N_4	= 56 = 8,57	—	—	—	8,08%
S_4	= 128 = 19,57	—	—	19,52	—
O_4	= 64 = 9,78	—	—	—	—
	654 99,99.				

Di-thio-α-naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{32}H_{22}N_4S_4O_4$. Orangerother amorpher Niederschlag. Zersetzungsp. ca. 125°.

Analyse.

0,1560 Grm. Substanz gaben 0,2244 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03082 Grm. S = 19,76 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{32}H_{22}N_4S_4O_4$:	Gefunden:
S = 19,57	19,76 %.

B) Bisdiazoditolylchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die Versuche wurden in genau derselben Weise ausgeführt wie diejenigen, die wir mit Bisdiazodiphenylchlorid anstellten. Im Anfang unserer Untersuchung haben wir mit festem Bisdiazoditolylchlorid gearbeitet, das wir durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf das in wenig Wasser suspendirte salzsaure käufliche Tolidin und nachheriges Ausfällen mit Alkohol darstellten. Bei weiteren Versuchen wurde das Bisdiazoditolylchlorid in wässriger Lösung verwendet und der Ueberschuss an freier Mineralsäure mit Natriumbicarbonat beseitigt. Vor dem Gebrauch wurde die Diazolösung jedesmal filtrirt.

Di-thiophenylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{26}H_{22}N_4S_4O_4$ = $C_6H_5.SO_2SN{=}N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3)N{=}N.S.SO_2C_6H_5$. Entsteht in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit, in concentrirten Lösungen fast momentan, wenn man eine Lösung von benzolthiosulfonsaurem Salz zu einer wässrigen, völlig neutralen Lösung von Bisdiazoditolylchlorid giebt, und zwar in den der Theorie entsprechenden Mengen. Wir erhielten so einen gelben Niederschlag, der nach kurzer Zeit sich als krystallinisch erwies und unter dem Mikroskop ganz einheitlich ausgebildete feine Krystallnadeln zeigte. Diese krystallinische Structur verliert sich aber mit der Zeit wieder, und man erhält ein amorphes Produkt. Den Zersetzungspunkt bestimmten wir bei ca. 132°.

Die Analysen bestätigen die vermuthete Zusammensetzung.

Analysen:

I. 0,1642 Grm. Substanz gaben 0,3230 Grm. CO_2, entsprechend 0,0880909 Grm. C = 53,64 % C und 0,0572 Grm. H_2O, entsprechend 0,006355 Grm. H = 3,87 % H.

II. 0,1521 Grm. Substanz gaben 0,2404 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03301 Grm. S = 21,7 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{22}N_4S_4O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{26}	= 312 = 53,61	53,64	—
H_{22}	= 22 = 3,78	3,87	—
N_4	= 56 = 9,62	—	—
S_4	= 128 = 21,99	—	21,7 %.
O_4	= 64 = 10,99	—	—
	582 99,99.		

Di-thio-p-tolylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{28}H_{26}N_4S_4O_4 = C_6H_4CH_3SO_2SN{=}N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3)N{=}N.S.SO_2C_6H_4CH_3$. Wird als orangegelber Niederschlag aus Bisdiazoditolylchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Salz erhalten. In einigen Fällen beobachteten wir das Auftreten eines krystallinischen Niederschlages; in anderen das Auftreten einer amorphen Fällung. Sehr auffallend war der Umstand, dass wir auch gleichzeitig beide Modifikationen sich bilden sahen. Es entstand zuweilen in der Hauptmenge die amorphe Fällung, während beim Absaugen das völlig klare Filtrat nach einigem Stehen die krystallinische Modification abschied. Diese krystallinische Modification, aus wässriger Lösung abgeschieden, scheint aber mit der Zeit in Wasser schwer löslich, bezw. unlöslich zu werden. Der Zersetzungspunkt der Verbindung ergab sich bei 135°—136°.

Analyse.

0,2385 Grm. Substanz gaben 0,3570 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04903 Grm. S = 20,55 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{26}N_4S_4O_4$:	Gefunden:
S = 20,98	20,55 %.

Di-thio-o-tolylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{28}H_{26}N_4S_4O_4$. Ergab einen orangerothen Niederschlag, theilweise amorph, theilweise krystallinisch beim Vereinigen einer neutralen Lösung von Bisdiazoditolylchlorid mit o-toluolthiosulfonsaurem Salz.

Analyse.

0,1462 Grm. Substanz gaben 0,2237 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,030722 Grm. S = 21,01 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{26}N_4S_4O_4$:	Gefunden:
S = 20,98	21,01 %.

Di-thio-α-naphtylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{34}H_{26}N_4S_4O_4 = C_{10}H_7SO_2SN{=}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$. Bildet sich aus Bisdiazoditolylchlorid und α-naphthalinthiosulfonsaurem Salz. Sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich das Reactionsprodukt als anfangs harziges, beim Stehen aber festwerdendes Produkt ab. Aus verdünnter Lösung erfolgt die Abscheidung langsamer, ohne Verharzung. Beide Ausfällungen sind amorph und je nach der Concentration der Lösungen, aus denen sie erhalten sind, orange bis dunkelorange gefärbt. Der Zersetzungspunkt des Reaktionsproduktes liegt bei 108°.

Analysen:

I. 0,1698 Grm. Substanz gaben 0,3740 Grm. CO_2, entsprechend 0,1020 Grm. C = 60,07 % C und 0,0575 Grm. H_2O, entspr. 0,006388 Grm. H = 3,76 % H.

II. 0,2343 Grm. Substanz gaben 0,3216 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,044168 Grm. S = 18,85 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{34}H_{26}N_4S_4O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{34}	= 408 = 59,82	60,07	—
H_{26}	= 26 = 3,81	3,76	—
N_4	= 56 = 8,21	—	—
S_4	= 128 = 18,76	—	18,85 %.
O_4	= 64 = 9,38	—	—
	682 99,98.		

Di-thio-β-naphtylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{34}H_{26}N_4S_4O_4$. Wird aus β-naphtalinthiosulfonsaurem Salz und Bisdiazoditolylchlorid erhalten, aus concentrirter Lösung anfangs harzig, dann amorph werdend, aus verdünnter Lösung direct amorph. Farbe des Niederschlages je nach Concentrationsverhältnissen der Lösungen orange bis dunkelorange. Zersetzungspunkt 112°.

Analysen.

I. 0,1633 Grm. Substanz gaben 0,3546 Grm. CO_2, entsprechend 0,09671 Grm. C = 59,22 % C und 0,0666 Grm. H_2O, entspr. 0,0074 Grm. H = 4,53 % H.

II. 0,2504 Grm. Substanz gaben 0,3554 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04881 Grm. S = 19,49 % S.

Ber. auf die Formel $C_{34}H_{26}N_4S_4O_4$:	Gefunden:
C = 59,82	59,22 %
H = 3,81	4,53 „
S = 18,76	19,49 „.

C) Bisdiazodiphenylchlorid und sulfinsaure Salze.

Im Anschluss an die thiosulfonsauren Salze haben wir aus dem oben angeführten Grunde auch verschiedene sulfinsaure Salze mit den Diazoverbindungen des Benzidins und Tolidins in Reaction gebracht. Die so gewonnenen sulfinsauren Diazosalze entstehen momentan, auch sind hinsichtlich ihrer Bildung nicht so grosse Vorsichtsmaassregeln nöthig, wie wir bei der Darstellung der thiosulfonsauren Salze gezwungen waren, einzuhalten.

Die sulfinsauren Diazosalze bilden sich sowohl in neutraler als auch in mineralsaurer sowie in essigsaurer Lösung. Die erhaltenen Produkte sind goldgelb gefärbt, amorph und in Wasser unlöslich.

Di-phenylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{24}H_{18}N_4S_2O_4$ $= C_6H_5SO_2.N{=}N.C_6H_4.C_6H_4.N{=}N.SO_2C_6H_5$. Entsteht als goldgelber amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid und benzolsulfinsaurem Salz.

Dass das Reactionsprodukt der obigen Formel entspricht, bestätigen nachstehende Analysen.

Analysen:

I. 0,2023 Grm. Substanz gaben 0,2040 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02801 Grm. S = 13,8 % S.

II. 0,2104 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Kupferoxyd 21,3 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 758 Mm. Druck, entsprechend 11,49 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{18}N_4S_2O_4$:	Gefunden:
S = 13,1	13,8 %
N = 11,43	11,49 „.

Di-p-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$ $= CH_3.C_6H_4.SO_2N{=}N.C_6H_4.C_6H_4N{=}N.SO_2C_6H_4CH_3$. Bildet sich als goldgelber amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid nnd p-toluolsulfinsaurem Salz.

Analyse:

0,2150 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 21,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 27° und 749 Mm. Druck, entspr. 10,87 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 10,81	10,87 %.

Di-o-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$. Wird als goldgelber amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid und o-toluolsulfinsaurem Salz erhalten. Der Körper ist in Chloroform löslich und lässt sich aus dieser Lösung durch Petroläther wieder ausfällen.

Analyse:

0,1040 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 9,1 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 757 Mm. Druck, entsprechend 10,84 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 10,81	10,84 %.

Di-α-naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{32}H_{22}N_4S_2O_4$ = $C_{10}H_7SO_2N{=}N.C_6H_4.C_6H_4N{=}N.SO_2C_{10}H_7$. Wurde als gelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid und α-naphtalinsulfinsaurem Salz dargestellt. Löst man den Niederschlag in Essigäther und fügt dann Petroläther zur Lösung, so fällt das Produkt amorph wieder aus, jedoch etwas dunkler, mehr orange gefärbt.

Analyse.

0,1521 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Kupferoxyd 12,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 26° und 753 Mm. Druck, entsprechend 9,25 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{32}H_{22}N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 9,45	9,25 %.

Di-β-naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{32}H_{22}N_4S_2O_4$. Entsteht aus Bisdiazodiphenylchlorid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz und bildet eine gelbe, amorphe, in Essigäther lösliche Verbindung.

Analysen.

I. 0,1608 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 12,8 Ccm. feuchten N bei 21° und 745 Mm. Druck, entspr. 8,92 % N.

II. 0,2254 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 19,7 Ccm. feuchten N bei 21,° und 760 Mm. Druck, entspr. 9,94 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{32}H_{22}N_4S_2O_4$:	Gefunden: I.	II.
N = 9,45	8,92	9,94 %.

Di-bromphenylsulfon-bisdiazodiphenyl, $C_{24}H_{16}Br_2N_4S_2O_4$ = $Br.C_6H_4SO_2N{=}N.C_6H_4.C_6H_4N{=}N.SO_2C_6H_4Br$. Dasselbe wurde aus Bisdiazodiphenylchlorid und

p-brombenzolsulfinsaurem Salz gewonnen. Es bildet einen goldgelben, amorphen Niederschlag.

Analyse.

0,1883 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 14,2 Ccm. feuchten N bei 21° und 761 Mm. Druck, entsprechend 8,7 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{16}.Br_2N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 8,64	8,70 %.

Auch hier bei all' den sulfinsauren Diazosalzen des Benzidins zeigt sich analog den thiosulfonsauren Diazosalzen der Benzidin- und Tolidinreihe, dass das mit der Sulfongruppe verbundene Radical keinen Einfluss auf die Färbung des Reactionsproduktes ausmacht, selbst ein in die Phenylgruppe eingetretenes Bromatom erweist sich ohne jeden Einfluss.

D) Bisdiazoditolylchlorid und sulfinsaure Salze.

Die Versuche in der Tolidinreihe wurden analog denjenigen der Benzidinreihe ausgeführt und lieferten durchweg goldgelbe, amorphe Produkte, die in Wasser unlöslich sind.

Di-phenylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4 = C_6H_5SO_2.N{=}N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3)N{=}N.SO_2C_6H_5$. Entsteht aus benzolsulfinsaurem Salz und Bisdiazoditolylchlorid als goldgelber, amorpher Niederschlag, dessen Zersetzungspunkt bei ca. 119° liegt.

Analyse.

0,1446 Grm. Substanz gaben 14,5 Ccm. feuchten N (beim Erhitzen mit Nitrobenzol) bei 22° nnd 747 Mm. Druck, entsprechend 11,16 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 10,81	11,16 %.

Di-p-tolylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{28}H_{26}N_4S_2O_4 = C_6H_4CH_3.SO_2N{=}N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3)N{=}N.SO_2.C_6H_4CH_3$. Wird als goldgelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazoditolylchlorid und p-toluolsulfinsaurem Salz dargestellt. Zersetzungspunkt ca. 128° (sintert schon früher).

Analyse.

0,2050 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 19,7 Ccm. feuchten N bei 22° und 755 Mm. Druck, entsprechend 10,81 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{26}N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 10,22	10,81 %.

Di-o-tolylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{28}H_{26}N_4S_2O_4$. Bildet sich aus Bisdiazoditolylchlorid und o-toluolsulfinsaurem Salz, als goldgelber, amorpher Niederschlag, dessen Zersetzungspunkt annähernd bei 119° liegt.

Analyse.

0,1115 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 9,5 Ccm. feuchten N. bei 21° und 754 Mm. Druck, entsprechend 9,64 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{26}N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 10,22	9,64 %.

Di-α-naphtylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{34}H_{26}N_4S_2O_4$ = $C_{10}H_7SO_2N{=}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N{=}N \cdot SO_2C_{10}H_7$. Entsteht als goldgelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazoditolylchlorid und α-naphtalinsulfinsaurem Salz. Zersetzungspunkt ca. 130°.

Analyse.

0,1978 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 15,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 752 Mm. Druck, entsprechend 8,72 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{34}H_{26}N_4.S_2O_4$:	Gefunden:
N = 8,91	8,72 %.

Di-β-naphtylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{34}H_{26}N_4S_2O_4$. Erhält man aus Bisdiazoditolylchlorid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz als goldgelben, amorphen Niederschlag, der sich bei ca. 128° zersetzt.

Di-bromphenylsulfon-bisdiazoditolyl, $C_{26}H_{20}Br_2N_4S_2O_4$ = $C_6H_4Br \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)N{=}N \cdot SO_2C_6H_4Br$. Entsteht als goldgelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazoditolylchlorid und p-brombenzolsulfinsaurem Salz. Zersetzungspunkt ca. 128°.

Analyse.

0,2997 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 22,3 Ccm. feuchten N bei 25° und 750 Mm. Druck, entsprechend 8,18 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{20}Br_2N_4S_2O_4$:	Gefunden:
N = 8,26	8,18 %.

II. Theil.

Ueber die Einwirkung von arrylthiosulfonsauren Salzen auf Diazosalze primärer Amine.

Zur Umsetzung wurden die Diazosalze der primären Amine entweder als Nitrate oder als Chloride verwendet. Zu diesem Zwecke wurden die Amine entweder in concentrirter salpetersaurer, wässriger Lösung durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure, oder in absolut alkoholischer Salzsäure durch Amylnitrit diazotirt und die Diazosalze in fester Form durch Aether, im ersten Falle durch Alkohol und Aether abgeschieden, mit Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann in Eiswasser gelöst. Die so erhaltene, völlig neutrale Lösung setzte sich mit thiosulfonsauren Salzen glatt um und hat diese Arbeitsweise zugleich den Vortheil, dass man mit sehr concentrirten Lösungen arbeiten kann, ein Umstand, der um so wichtiger war, als manche Körper aus verdünnten Lösungen nur nach langem Stehen und unter theilweiser Zersetzung erhalten wurden. Wo hingegen diese Methode sich nicht als unbedingt nothwendig erwies, wurde das bereits im ersten Theil der Arbeit beschriebene Verfahren angewandt, d. h. das Amin in wässriger Lösung diazotirt und die überschüssige freie Säure durch Zusatz von festem Natriumbicarbonat neutralisirt und dann die Lösung mit der äquivalenten Menge des in Wasser gelösten thiosulfonsauren Salzes versetzt. Schieden sich die Reactionsprodukte schwierig ab, so wurden, wie schon erwähnt, möglichst concentrirte Lösungen oder mit Kochsalz gesättigte Lösungen der Componenten angewandt. Erfolgt die Abscheidung der Reaktionsprodukte leicht, so sind verdünnte Lösungen vorzuziehen, da man dann die Umsetzungsprodukte in grösserer Reinheit erzielt. Die im nachstehenden experimentellen Theile angeführten arrylthiosulfonsauren Diazosalze oder Diazothiosulfone sind relativ beständig, indifferent gegen Säuren und Alkalien und lassen sich nur schwierig spalten. Mit alkalischer Phenollösung geben dieselben theils schon in der Kälte, theils erst beim Erwärmen Oxyazokörper unter Abspaltung der Thiosulfonsäure in Form ihres Alkalisalzes. Beim Aufbewahren zersetzen sich die Körper oft spontan unter Abspaltung von Diazostickstoff und Hinterlassung

eines zähen, klebrigen, dunkel gefärbten Rückstandes. Diese Zersetzung tritt bei derselben Verbindung nicht immer nach einer bestimmten Aufbewahrungszeit ein und ist wohl zum Theil abhängig von der mehr oder minder grossen Reinheit des betreffenden Produktes. Eine ähnliche Zersetzung tritt beim Erwärmen ein, wobei die Körper unter Stickstoffentwicklung schmelzen. Auch die Zersetzungstemperatur ist je nach dem Alter des Produktes geringen Schwankungen unterworfen. Unter Abspaltung von Stickstoff zersetzen sich die Diazothiosulfone beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Quantitativ wird der Stickstoff abgespalten beim Erhitzen mit Nitrobenzol. Dieses letztere Verhalten wurde zur Bestimmung des Diazostickstoffs benutzt. Ueber die Art der Bestimmung des Diazostickstoffs sei auf den ersten Theil der Arbeit, in dem dieses Verfahren beschrieben ist, verwiesen.

Die Diazothiosulfone sind nach ihrer Abscheidung fast sämmtlich unlöslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Lösen in genannten Reagentien tritt jedoch eine Zersetzung ein, so dass man das ursprüngliche Produkt nicht wieder aus solchen Lösungen gewinnen kann. Es wurden daher zur Analyse die gut ausgewaschenen und getrockneten Rohprodukte verwendet. Durchwegs wurden befriedigende Resultate erhalten, nur zuweilen ergaben die Schwefelbestimmungen etwas zu hohe Werthe, was sich durch eine theilweise Zersetzung des thiosulfonsauren Salzes in wässriger Lösung erklärt. Die angeführten Diazosulfone sind theils amorph, theils krystallinisch, aus Blättchen oder Nadeln bestehend. Manche Lösungen geben zunächst ölige Abscheidungen, welche beim Stehen erhärten, während dann meist weitere Mengen des Reaktionsproduktes sich aus der wässrigen Lösung krystallinisch abscheiden. Einige Produkte sind gleich bei ihrer Abscheidung krystallinisch und wasserlöslich, werden beim Liegen amorph und wasserunsöslich, so dass man wohl hier es mit einer labilen und stabilen Modification zu thun haben wird. Die Färbung der Diazothiosulfone ist verschieden: blassgelb, goldgelb, orange, roth bis braun. Bleiben sie längere Zeit, dem Licht ausgesetzt, liegen, so nehmen sie an der belichteten Oberfläche oder auch wohl in ihrer ganzen Masse eine dunklere Färbung an, die in

Dunkelbraun bis Violett übergehen kann. Im Nachstehenden sind die einzelnen Verbindungen, die wir mit den Diazosalzen verschiedener primärer Aminbasen und verschiedenen arrylthiosulfonsauren Salzen dargestellt haben, angeführt und näher charakterisirt.

Diazobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Anilin (1 Mol.) wurde mit concentrirter Salzsäure (2 Mol.) versetzt und der entstandene Brei von salzsaurem Anilin unter Umrühren mittelst einer Rührvorrichtung durch langsamen Zusatz einer concentrirten, wässrigen Natriumnitritlösung (1 Mol.) diazotirt. Die erhaltene Lösung wurde mit festem Natriumbicarbonat neutralisirt, mit einer Lösung von thiosulfonsaurem Salz (1 Mol.) gemischt und bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur der Ruhe überlassen. Bei Benzol- und p-Toluolthiosulfonat war eine starke Concentration der Lösungen erforderlich, da aus verdünnten Lösungen nur geringe Mengen eines mehr oder weniger zersetzten Produktes erhalten wurden. Die beiden Naphtalinthiosulfonate hingegen ergaben besser aus verdünnten Lösungen fast momentan Fällungen des gewünschten Umsetzungsproduktes.

Benzolthiosulfon-Diazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_2 = C_6H_5N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, wird durch Vermischen und 24stündiges Stehenlassen der Lösungen äquivalenter Mengen von Diazobenzolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium als goldgelber, aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag erhalten. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform nicht vollständig auf; in Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, doch lässt er sich in seiner ursprünglichen Zusammensetzung nicht wieder abscheiden. Die Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff wurde mit etwas Alkohol versetzt und im Luftstrom zur Verdunstung gebracht; es resultirte ein ebenfalls gelber, krystallinischer Körper, welcher, wie der gefundene Kohlenstoffgehalt von 54,50 % zeigte, ein Gemenge von benzolsulfinsaurem (58,45 % C) und benzolthiosulfonsaurem (51,79 % C) Diazobenzol darstellte. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Produkt erst beim Erwärmen unter Bildung einer rothgefärbten Lösung von Benzolazoresorcin. Der Zer-

setzungspunkt des reinen Benzolthiosulfon-Diazobenzols liegt bei 75°.

Analysen.

I. 0,2026 Grm. Substanz gaben 0,3865 Grm. CO_2, entsprechend 0,105409 Grm. C = 52,02 % C, und 0,0675 Grm. H_2O, entsprechend 0,0075 Grm. H = 3,70 % H.

II. 0,2106 Grm. Substanz gaben 19,1 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 734 Mm. Druck = 10,06 % N.

III. 0,1472 Grm. Substanz gaben 0,2504 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,034389 Grm. S = 23,36 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 144 = 51,79	52,02	—	—
H_{10}	= 10 = 3,59	3,70	—	—
N_2	= 28 = 10,07	—	10,06	—
S_2	= 64 = 23,03	—	—	23,36 %
O_2	= 32 = 11,52	—	—	—
	278 100,00.			

p-Toluolthiosulfon-Diazobenzol, $C_{13}H_{12}N_2S_2O_2 = C_6H_5N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$. Concentrirte Lösungen äquivalenter Mengen von Diazobenzolchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium werden vereinigt und 24 Stunden lang bei 25° sich selbst überlassen. Es scheidet sich ein hellgelber Körper ab, der unter dem Mikroskop neben feinen Nadeln auch amorphe Theile erkennen lässt. Der Körper löst sich in Schwefelkohlenstoff. In Alkohol ist er beim Erwärmen theilweise löslich, er spaltet dabei etwas Stickstoff ab. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das p-Toluolthiosulfon-Diazobenzol in der Kälte nicht, beim Erhitzen löst es sich unter Schmelzen und theilweiser Abspaltung des Diazostickstoffs mit rother Farbe auf. Der Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt bei 88°—89°.

Analysen.

I. 0,1660 Substanz gaben 0,3230 Grm. CO_2, entspr. 0,08809 Grm. C = 53,06 % C und 0,0700 Grm. H_2O, entspr. 0,00777 Grm. H = 4,68 % H.

II. 0,2673 Grm. Substanz gaben 23,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 734 Mm. Druck = 9,78 % N.

III. 0,1735 Grm. Substanz gaben 0,2732 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03752 Grm. S = 21,62 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{12}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 156 = 53,42	53,06	—	—
H_{12}	= 12 = 4.11	4,68	—	—
N_2	= 28 = 9,59	—	9,78	—
S_2	= 64 = 21,91	—	—	21,62 %
O_2	= 32 = 10,96	—	—	—
	292 99,99.			

α-Naphtalinthiosulfon-Diazobenzol, $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_6H_5N{=}NS.SO_2C_{10}H_7$, wird beim Vermischen verdünnter Lösungen der äquivalenten Mengen von Diazobenzolchlorid und α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. In kaltem Alkohol ist derselbe wenig löslich, mit siedendem Alkohol giebt er eine opalisirende Lösung unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes. In Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper glatt auf. Alkalische Resorcinlösung wirkt auf den Körper in der Kälte nur wenig ein, beim Erwärmen erfolgt die Reaction lebhafter unter Bildung einer gelbrothen Lösung. Die Krystallnädelchen zerfallen beim Trocknen, so dass der Körper in trockenem Zustande ein amorphes Pulver darstellt, welches bei 95°—96° unter Zersetzung schmilzt.

Analysen.

I. 0,2418 Grm. Substanz gaben 0,5170 Grm. CO_2, entsprechend 0,1410 Grm. C = 58,31 % C und 0,0819 Grm. H_2O, entspr. 0,0091 Grm. H = 3,76 % H.

II. 0,2050 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 734 Mm. Druck = 8,65 % N.

III. 0,3786 Grm. Substanz gaben 0,5452 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,074877 Grm. S = 19,77 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{16}	= 192 = 58,54	58,31	—	—
H_{12}	= 12 = 3,65	3,76	—	—
N_2	= 28 = 8,54	—	8,65	—
S_2	= 64 = 19,51	—	—	19,77 %
O_2	= 32 = 9,76	—	—	—
	328 100,00.			

β-Naphtalinthiosulfon-Diazobenzol, $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_6H_5N{=}NS.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich sofort nach dem Vereinigen der verdünnten Lösungen von β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und Diazobenzolchlorid in weissgelben Blätt-

chen aus. In kaltem Alkohol ist der Körper wenig löslich, beim Kochen mit Alkohol ergiebt sich unter Stickstoffentwicklung eine trübe Lösung. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist der Körper theilweise löslich. Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff hinterbleibt ein weisser Rückstand. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt sich der Körper erst beim Kochen langsam um. Das bei seiner Bildung fast farblose Produkt färbt sich beim Aufbewahren zunächst goldgelb und wird zuletzt braun. Nach einigen Monaten trat unter Stickstoffabspaltung spontane Zersetzung ein.

Der Zersetzungspunkt des reinen Körpers liegt bei 79°—80°.

Analysen.

I. 0,1913 Grm. Substanz gaben 0,4120 Grm. CO_2, entsprechend 0,11236 Grm. C = 58,73 % C und 0,0669 Grm. H_2O, entsprechend 0,007433 Grm. H = 3,88 % H.

II. 0,2129 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 755 Mm. Druck = 8,27 % N.

III. 0,2032 Grm. Substanz gaben 0,2914 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04002 Grm. S = 19,69 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{16}	= 192	= 58,54	58,73	—	—
H_{12}	= 12	= 3,65	3,88	—	—
N_2	= 28	= 8,54	—	8,27	—
S_2	= 64	= 19,51	—	—	19,69 %
O_2	= 32	= 9,76	—	—	—
	328	100,00			

p-Diazotoluolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

p-Toluidin wurde in gleicher Weise, wie beim Anilin angegeben, diazotirt, die Lösung mit Natriumbicarbonat neutralisirt, mit der äquivalenten Menge Thiosulfonatlösung versetzt und sich selbst überlassen. Die Fällungen der thiosulfonsauren Diazokörper traten bei Anwendung concentrirter Lösungen nach kurzer Zeit auf und wurden nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt. Ein Umkrystallisiren war ebenso wenig möglich, wie bei den Diazobenzolprodukten.

Benzolthiosulfon-p-Diazotoluol, $C_{13}H_{12}N_2S_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich bald nach dem Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen der Compo-

nenten als gelbes, krystallinisches Pulver ab. Die nach einigen Stunden abfiltrirte Substanz verliert beim Trocknen das krystallinische Gefüge. Der Körper ist in Alkohol unvollständig löslich, der hinterbleibende Rückstand ist schwefelhaltig. In Schwefelkohlenstoff ist der Körper vollständig ohne Rückstand löslich. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Benzolthiosulfon-p-Diazotoluol in der Kälte nicht, beim Kochen bildet sich unter theilweiser Abspaltung des Diazostickstoffs eine rothgefärbte Lösung von p-Toluolazoresorcin. Der reine Körper schmilzt unter Zersetzung bei 80°.

Analysen.

I. 0,1617 Grm. Substanz gaben 0,3146 Grm. CO_2, entsprechend 0,0858 Grm. C = 53,06 % C und 0,0687 Grm. H_2O, entspr. 0,007633 Grm. H = 4,72 % H.

II. 0,1568 Grm. Substanz gaben 0,2573 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,035337 Grm. S = 22,53 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 53,42	53,06	—
H = 4,11	4,72	—
S = 21,91	—	22,53 %.

p-Toluolthiosulfon-p-Diazotoluol, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, beginnt gleich nach dem Vermischen der Lösungen seiner Componenten sich als gelbes, krystallinisches Pulver abzuscheiden.

Die Kryställchen zerfallen beim Aufbewahren in trockenem Zustande. Der Körper ist in Alkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff bis auf einen geringen Rückstand löslich, mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er erst langsam beim Kochen unter theilweiser Zersetzung. Der Zersetzungspunkt des reinen p-Toluolthiosulfon-p-Diazotoluols liegt bei 93°.

Analysen.

I. 0,1700 Grm. Substanz gaben 0,3414 Grm. CO_2, entsprechend 0,093109 Grm. C = 54,77 % C und 0,0788 Grm. H_2O, entsprechend 0,008755 Grm. H = 5,15 % H.

II. 0,2556 Grm. Substanz gaben 0,3907 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,05365 Grm. S = 20,99 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 54,90	54,77	—
H = 4,57	5,15	—
S = 20,91	—	20,99 %.

α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2.C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vereinigen der gelösten Componenten sofort in gelben Nädelchen aus. Die Krystalle sind auch im trockenen Zustande haltbar. Der Körper löst sich fast vollständig klar in warmem Alkohol auf, in Schwefelkohlenstoff nur theilweise. Im Gegensatz zu dem Benzol- und p-Toluolthiosulfon-p-Diazotoluol reagirt das α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol bereits in der Kälte mit alkalischer Resorcinlösung; beim Erwärmen findet die Umsetzung schneller statt. Der Zersetzungspunkt liegt bei 115°.

Analysen.

I. 0,1875 Grm. Substanz gaben 0,4089 Grm. CO_2, entsprechend 0,111518 Grm. C = 59,47 % C und 0,0810 Grm. H_2O, entsprechend 0,009 Grm. H = 4,80 % H.

II. 0,2391 Grm. Substanz gaben 0,3269 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04489 Grm. S = 18,77 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 59,64	59,47	—
H = 4,09	4,80	—
S = 18,71	—	18,77 %.

β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich fast momentan beim Vermischen äquivalenter Lösungen von p-Diazotoluolchlorid und β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium als weisses, krystallinisches Pulver aus. Der frisch abgeschiedene Körper ist wasserlöslich. Beim Trocknen wird derselbe oberflächlich hellgelb und verliert seine krystallinische Structur. Das trockene Produkt ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich wenig in kaltem Alkohol, etwas leichter bei schwachem Erwärmen; bei weiterem Erhitzen trübt sich die bis dahin klare Lösung plötzlich. Dieses eigenthümliche Verhalten wird wahrscheinlich auf einen Zerfall des Körpers unter Abspaltung von Schwefel zurückzuführen sein. In Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper unter Hinterlassung eines weissen, krystallinischen Rückstandes. Gleichwie das α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol reagirt das β-Naphtalinprodukt mit alkalischer Resorcinlösung bereits in der Kälte, eine Wärmezufuhr beschleunigt auch hier die Reaction. Bei 92° schmilzt das β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol unter Zersetzung.

Analysen.

I. 0,2162 Grm. Substanz gaben 0,4716 Grm. CO_2, entsprechend 0,12861 Grm. C = 59,48 % C und 0,0792 Grm. H_2O, entsprechend 0,0088 Grm. H = 4,07 % H.

II. 0,1607 Grm. Substanz gaben 11 Ccm. N bei 23° und 764 Mm. Druck = 7,75 % N.

III. 0,1319 Grm. Substanz gaben 0,1835 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,025201 Grm. S = 19,10 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{17}	= 204 = 59,64	59,48	—	—
H_{14}	= 14 = 4,09	4,07	—	—
N_2	= 28 = 8,19	—	7,75	—
S_2	= 64 = 18,71	—	—	19,10 %
O_2	= 32 = 9,36	—	—	—
	342 99,99.			

o-Diazotoluolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

o-Diazotoluolchlorid, welches in ganz analoger Weise in neutraler Lösung erhalten wurde wie Diazobenzolchlorid, gab mit benzol- und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium Produkte, die nicht analysenrein zu erhalten waren, mit α- und β-Naphtalinthiosulfonat hingegen resultirten beständige krystallinische, reine Verbindungen.

Benzolthiosulfon-o-Diazotoluol, $C_{13}H_{12}N_2S_2O_2 = C_6H_4(CH_3).N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen seiner Componenten langsam ab; es wurde nach 24stündigem Stehen, wobei die Lösung viel Stickstoff entwickelt, als klebriger, dunkelbrauner, stark nach Kresol riechender Körper erhalten. Zur Entfernung des Kresols wurde derselbe mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit reinem Wasser nachgespült und dann getrocknet. Eine Schwefelbestimmung ergab jedoch nur einen Schwefelgehalt von 20,25 %, während das reine Salz 21,91 % S erfordert.

Ein reineres Produkt konnte durch Sättigen der Lösungen der Componenten mit Kochsalz, Filtration und Mischen erhalten werden. Die Abscheidung war in diesem Falle nach Verlauf einer halben Stunde reichlich erfolgt, der erhaltene Körper stellte ein dunkelorange gefärbtes, geruchloses, amorphes Pulver dar, welches sich beim Trocknen braun färbte und wieder Phenolgeruch annahm. Der Körper löst sich fast voll-

ständig in Alkohol auf, die Lösung trübt sich in kurzer Zeit, wahrscheinlich durch abgespaltenen Schwefel. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe bei gelindem Erwärmen. Nach einigen Wochen trat spontane Zersetzung unter Stickstoffabspaltung ein. Auch dieses Produkt erwies sich als nicht völlig rein, wie nachstehende Analysen zeigen. Im frischen, lufttrocknen Zustande schmilzt der Körper bei 52° und zersetzt sich bei ca. 55°.

Analysen.

I. 0,2430 Grm. Substanz gaben 0,4950 Grm. CO_2, entsprechend 0,1350 Grm. C = 55,55 % C und 0,0820 Grm. H_2O, entspr. 0,00919 Grm. H = 3,74 % H.

II. 0,1984 Grm. Substanz gaben 0,2972 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,040817 Grm. S = 20,57 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 53,42	55,55	—
H = 4,11	3,74	—
S = 21,91	—	20,57 %.

p-Toluolthiosulfon-o-Diazotoluol, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2 = C_6H_4(CH_3).N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, bot bei seiner Darstellung die gleichen Schwierigkeiten wie das Benzolprodukt. Aus den reinen concentrirten Lösungen wurde ebenfalls ein dunkelbrauner, klebriger Körper von starkem Phenolgeruch erhalten. Die mit Kochsalz gesättigten Lösungen gaben nach einigen Minuten ein gelbbraunes, amorphes, geruchloses Pulver, welches nach dem Trocknen dunkler gefärbt ist und bei 79° unter Zersetzung schmilzt. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Produkt beim Erwärmen unter starker Stickstoffabspaltung. In heissem Alkohol ist es bis auf einen geringen Rückstand löslich. Auch dieser Körper war nicht das reine p-Toluolthiosulfon-o-Diazotoluol, jedoch enthielt er weniger Verunreinigungen als das Benzolthiosulfon-o-Diazotoluol.

Analyse:

0,1837 Grm. Substanz gahen 0,2706 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03716 Grm. S = 20,23 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 20,91	20,23 %.

α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazotoluol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = C_6H_4(CH_3)N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, wird beim Vermischen mässig concentrirter Lösungen seiner Componenten sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Der Körper behält auch nach dem Trocknen seine krystallinische Structur und ist überhaupt sehr beständig. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe erst beim Kochen unter theilweiser Stickstoffabspaltung. Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff löst er sich auf, ebenso beim Kochen mit Alkohol; im letzteren Falle wird die Lösung bald trübe, indem wahrscheinlich eine Zersetzung in α-Naphtalinsulfon-o-Diazotoluol und Schwefel eintritt. Zersetzungsp. 86,5°.

Analyse:

0,1530 Grm. Substanz gaben 0,2108 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02895 Grm. S = 18,92 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 18,71	18,92 %.

β-Naphtalinthiosulfon-o-Diazotoluol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = C_6H_4(CH_3)N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vereinigen neutraler Lösungen von o-Diazotoluolchlorid und β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als ein aus gelben Nadeln bestehendes, krystallinisches Pulver ab. Der Körper ist gleichwie das α-Naphtalinthiosulfonprodukt beständig und bleibt beim Trocknen krystallinisch. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er bereits etwas in der Kälte, besser beim Erwärmen; beim Kochen tritt etwas Stickstoffabspaltung ein. In Schwefelkohlenstoff ist der Körper nicht vollkommen löslich, beim Kochen mit Alkohol resultirt eine Lösung, die durch abgeschiedenen Schwefel getrübt ist, auch findet eine Abspaltung von Stickstoff statt. Das reine Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 92,5°.

Analysen:

I. 0,2035 Grm. Substanz gaben 0,4443 Grm. CO_2, entsprechend 0,121172 Grm. C = 59,54 % C und 0,0864 Grm. H_2O, entspr. 0,0096 Grm. H = 4,71 % H.

II. 0,1741 Grm. Substanz gaben 12,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 754 Mm. Druck = 7,91 % N.

III. 0,1676 Grm. Substanz gaben 0,2240 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03076 Grm. S = 18,35 % S.

ständig in Alkohol auf, die Lösung trübt sich in kurzer Zeit, wahrscheinlich durch abgespaltenen Schwefel. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe bei gelindem Erwärmen. Nach einigen Wochen trat spontane Zersetzung unter Stickstoffabspaltung ein. Auch dieses Produkt erwies sich als nicht völlig rein, wie nachstehende Analysen zeigen. Im frischen, lufttrocknen Zustande schmilzt der Körper bei 52° und zersetzt sich bei ca. 55°.

Analysen.

I. 0,2430 Grm. Substanz gaben 0,4950 Grm. CO_2, entsprechend 0,1350 Grm. C = 55,55 % C und 0,0820 Grm. H_2O, entspr. 0,00919 Grm. H = 3,74 % H.

II. 0,1984 Grm. Substanz gaben 0,2972 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,040817 Grm. S = 20,57 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 53,42	55,55	—
H = 4,11	3,74	—
S = 21,91	—	20,57 %.

p-Toluolthiosulfon-o-Diazotoluol, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2 = C_6H_4(CH_3).N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, bot bei seiner Darstellung die gleichen Schwierigkeiten wie das Benzolprodukt. Aus den reinen concentrirten Lösungen wurde ebenfalls ein dunkelbrauner, klebriger Körper von starkem Phenolgeruch erhalten. Die mit Kochsalz gesättigten Lösungen gaben nach einigen Minuten ein gelbbraunes, amorphes, geruchloses Pulver, welches nach dem Trocknen dunkler gefärbt ist und bei 79° unter Zersetzung schmilzt. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Produkt beim Erwärmen unter starker Stickstoffabspaltung. In heissem Alkohol ist es bis auf einen geringen Rückstand löslich. Auch dieser Körper war nicht das reine p-Toluolthiosulfon-o-Diazotoluol, jedoch enthielt er weniger Verunreinigungen als das Benzolthiosulfon-o-Diazotoluol.

Analyse:

0,1837 Grm. Substanz gahen 0,2706 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03716 Grm. S = 20,23 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 20,91	20,23 %.

α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazotoluol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = C_6H_4(CH_3)N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, wird beim Vermischen mässig concentrirter Lösungen seiner Componenten sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Der Körper behält auch nach dem Trocknen seine krystallinische Structur und ist überhaupt sehr beständig. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe erst beim Kochen unter theilweiser Stickstoffabspaltung. Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff löst er sich auf, ebenso beim Kochen mit Alkohol; im letzteren Falle wird die Lösung bald trübe, indem wahrscheinlich eine Zersetzung in α-Naphtalinsulfon-o-Diazotoluol und Schwefel eintritt. Zersetzungsp. 86,5°.

Analyse:

0,1530 Grm. Substanz gaben 0,2108 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02895 Grm. S = 18,92 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 18,71	18,92 %.

β-Naphtalinthiosulfon-o-Diazotoluol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = C_6H_4(CH_3)N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vereinigen neutraler Lösungen von o-Diazotoluolchlorid und β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als ein aus gelben Nadeln bestehendes, krystallinisches Pulver ab. Der Körper ist gleichwie das α-Naphtalinthiosulfonprodukt beständig und bleibt beim Trocknen krystallinisch. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er bereits etwas in der Kälte, besser beim Erwärmen; beim Kochen tritt etwas Stickstoffabspaltung ein. In Schwefelkohlenstoff ist der Körper nicht vollkommen löslich, beim Kochen mit Alkohol resultirt eine Lösung, die durch abgeschiedenen Schwefel getrübt ist, auch findet eine Abspaltung von Stickstoff statt. Das reine Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 92,5°.

Analysen:

I. 0,2035 Grm. Substanz gaben 0,4443 Grm. CO_2, entsprechend 0,121172 Grm. C = 59,54 % C und 0,0864 Grm. H_2O, entspr. 0,0096 Grm. H = 4,71 % H.

II. 0,1741 Grm. Substanz gaben 12,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 754 Mm. Druck = 7,91 % N.

III. 0,1676 Grm. Substanz gaben 0,2240 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03076 Grm. S = 18,35 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{17}	= 204	= 59,64	59,54	—	—
H_{14}	= 14	= 4,09	4,71	—	—
N_2	= 28	= 8,19	—	7,91	—
S_2	= 64	= 18,71	—	—	18,35 %.
O_2	= 32	= 9,36	—	—	—
	342	99,99.			

m-Diazoxylolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

m-Xylidin (1:3:4) wurde auf die beim Diazobenzolchlorid angegebene Weise diazotirt und nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat mit den abgekühlten Lösungen der thiosulfonsauren Salze im äquimolekularen Verhältniss vereinigt. Benzolthiosulfonsaures Kalium gab hierbei einen öligen, orangerothen Körper, der schon in der Kälte sich unter Stickstoffabspaltung zersetzte. p-Toluolthiosulfonsaures Kalium bildete mit dem m-Diazoxylolchlorid einen gleichfalls unbeständigen Körper, der beim Trocknen Stickstoff abgab. Beständig waren nur das α- und β-Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol.

α-Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol, $C_{18}H_{16}N_2S_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich aus m-Diazoxylolchlorid- und α-Naphtalinthiosulfonatlösung beim Vermischen sofort als gelblich-weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Im Gegensatz zur Benzol- und p-Toluolthiosulfonverbindung ist dieser Körper an der Luft vollkommen beständig. Er löst sich in Alkohol auch beim Kochen nicht vollständig auf. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er nur in der Wärme unter Bildung von m-Xylolazoresorcin. Das reine Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 98°—99°.

Analyse.

0,2744 Grm. Substanz gaben 0,3632 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04988 Grm. S = 18,17 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{16}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 17,98	18,17 %.

β-Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol, $C_{18}H_{16}N_2S_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, bildet sich aus m-Diazoxylolchlorid und β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium beim Vermischen ihrer neutralen, wässrigen Lösungen in der Kälte.

Es scheidet sich als gelblich-weisses, krystallinisches Pulver ab, welches sich glatt in siedendem Alkohol löst. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt es momentan in der Kälte unter Bildung von m-Xylolazoresorcin. Beim Erhitzen auf 87°—88° schmilzt das β-Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol unter Zersetzung.

Analysen.

I. 0,2402 Grm. Substanz gaben 0,5300 Grm. CO_2, entsprechend 0,14454 Grm. C = 60,17 % C und 0,1012 Grm. H_2O, entspr. 0,011244 Grm. H = 4,68 % H.

II. 0,1831 Grm. Substanz gaben 13,7 Ccm. feuchten Stickstoff, bei 25° und 746 Mm. Druck = 8,18 % N.

III. 0,2886 Grm. Substanz gaben 0,3726 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,051172 Grm. S = 17,73 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{16}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{15}	= 216 = 60,67	60,17	—	—
H_{16}	= 16 = 4,49	4,68	—	—
N_2	= 28 = 7,87	—	8,18	—
S_2	= 64 = 17,98	—	—	17,73 %
O_2	= 32 = 8,99	—	—	—
	356 100,00.			

Diazopseudocumolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Diazopseudocumolchlorid giebt mit Benzol- und p-Toluolthiosulfonat nur in sehr concentrirter Lösung, und dann auch erst nach einiger Zeit amorphe Niederschläge. Mit α- und β-Naphtalinthiosulfonat erhält man zunächst ölige, bald fest werdende Produkte, nach deren Erhärten sich krystallinische Körper ausscheiden.

Benzolthiosulfon-Diazo-ψ-cumol, $C_{15}H_{16}N_2S_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, erhält man aus concentrirten Lösungen von Diazopseudocumolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium nach etwa einstündigem Stehen als orangerothen, amorphen Niederschlag, der an der Luft klebrig wird und verharzt. Beim Trocknen wird der Körper wieder hart und spröde. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt er sich erst beim Kochen unter Stickstoffabspaltung um. In Alkohol löst er sich auch in der Wärme nicht vollkommen auf, beim Kochen tritt Abspaltung des Diazostickstoffs ein. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 73°.

Analyse.

0,1492 Grm. Substanz gaben 0,2193 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,030118 Grm. S = 20,18 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{16}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 20,00	20,18 %.

p-Toluolthiosulfon-Diazo-ψ-cumol, $C_{16}H_{18}N_2S_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, fällt aus concentrirten Lösungen von Diazo-ψ-cumolchlorid und p-Toluolthiosulfonat nach kurzer Zeit als hellgelbes, amorphes Pulver aus, welches sich an der Luft nicht verändert. In heissem Alkohol löst es sich vollkommen auf, mit alkalischer Resorcinlösung tritt die Bildung eines Oxyazokörpers erst beim Kochen und unter Abspaltung eines Theiles des Diazostickstoffs ein. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 87°.

Analyse.

0,1773 Grm. Substanz gaben 0,2518 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,034581 Grm. S = 19,50 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{18}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 19,16	19,50 %.

α-Naphtalinthiosulfon-Diazo-ψ-cumol, $C_{19}H_{18}N_2S_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen seiner Componenten zunächst als öliger Körper ab, erhärtet in kurzer Zeit und fällt weiter als weissgelbes, krystallinisches Pulver aus. Der aus dem Oel entstandene feste Körper ist von orangegelber Farbe. Beim Aufbewahren im trockenen Zustande besitzt das α-Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol grosse Neigung, sich unter Stickstoffentwicklung spontan zu zersetzen. Diese Zersetzung erfolgte bei verschiedenen Produkten nach 2—4tägiger Aufbewahrung. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt sich der Körper, im Gegensatz zu der Benzol- und p-Toluolthiosulfonverbindung, schon in der Kälte glatt um. Beim Erwärmen mit Alkohol löst er sich auf, dann findet eine Abscheidung von Schwefel statt, auch eine geringe Stickstoffentwicklung war zu beobachten. Der Körper erweicht bei 52°—53°, bläht sich bei 57° etwas auf, bleibt jedoch an der Wandung des Röhrchens fest haften. Bei 90°—91° tritt kräftige Stickstoffentwicklung und vollkommene Verflüssigung ein.

Analysen:

I. 0,1736 Grm. Substanz gaben 0,3950 Grm. CO_2, entsprechend 0,10772 Grm. C = 62,05 % C und 0,0804 Grm. H_2O, entspr. 0,008933 Grm. H = 5,14 % H.

II. 0,2323 Grm. Substanz gaben 0,2934 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,040295 Grm. S = 17,34 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{18}N_2S_2O_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{19}	= 228	= 61,62	62,05	—
H_{18}	= 18	= 4,86	5,14	—
N_2	= 28	= 7,57	—	—
S_2	= 64	= 17,29	—	17,34 %
O_2	= 32	= 8,65	—	—
	370	99,99.		

β-Naphtalinthiosulfon-Diazo-ψ-cumol, $C_{19}H_{18}N_2S_2O_2 = (CH_3)_3C_6H_2.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, verhält sich bei seiner Abscheidung analog der α-Naphtalinthiosulfonverbindung. Das abgeschiedene Oel erstarrt zu einem orangegelben, festen Körper, die abgeschiedenen Nadeln sind gleichfalls hellgelb. Das β-Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol ist bedeutend beständiger als die α-Verbindung, eine spontane Zersetzung wurde erst nach etwa 2 Monaten beobachtet. In alkalischer Resorcinlösung löst es sich bereits in der Kälte zu ψ-Cumolazoresorcin, in alkalischer Phenollösung beim Erwärmen zu ψ-Cumolazophenol, welches beim Verdünnen mit viel Wasser in hellgelben Blättchen von Schmelzp. 94°[1]) auskrystallisirt. Das β-Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol giebt mit warmem Alkohol unter geringer Stickstoffabspaltung eine klare Lösung, doch tritt bald eine Abscheidung von Schwefel auf. Der Zersetzungspunkt liegt bei 85°.

Analysen.

I. 0,1020 Grm. Substanz gaben 0,2298 Grm. CO_2, entsprechend 0,06267 Grm. C = 61,44 % C und 0,0440 Grm. H_2O, entspr. 0,00488 Grm. H = 4,79 % H.

II. 0,1802 Grm. Substanz gaben 11,2 Ccm. N bei 19° und 766 Mm. Druck = 7,19 % N.

III. 0,2008 Grm. Substanz gaben 0,2592 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03559 Grm. S = 17,72 % S.

[1]) Ber. 24, 2313.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{18}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{19}	= 228 = 61,62	61,44	—	—
H_{18}	= 18 = 4,86	4,79	—	—
N_2	= 28 = 7,57	—	7,19	—
S_2	= 64 = 17,29	—	—	17,72 %
O_2	= 32 = 8,65	—	—	—
	370 99,99.			

α-Diazonaphtalinchlorid und thiosulfonsaure Salze.

α-Naphtylamin wurde mit der berechneten Menge Salzsäure (25 %) übergossen und in der angegebenen Weise diazotirt. Die concentrirte, mit Natriumbicarbonat neutralisirte Lösung des α-Diazonaphtalinchlorids gab jedoch mit Benzol- und p-Toluolthiosulfonat keine Fällungen. Um die erwarteten Umsetzungsprodukte zu erhalten, wurden die Lösungen der Componenten mit Kochsalz gesättigt und filtrirt, worauf nach dem Vermischen eine reichliche Ausscheidung der gewünschten Körper erfolgte. α- und β-Naphtalinthiosulfonat gaben hingegen ohne Schwierigkeiten mit α-Diazonaphtalinchlorid die erwarteten Diazothiosulfone.

Benzolthiosulfon-α-Diazonaphtalin, $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich beim Vermischen mässig concentrirter, mit Kochsalz gesättigter Lösungen von α-Diazonaphtalinchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium als hellbraunes, amorphes Pulver ab. Bei Anwendung von möglichst concentrirten Lösungen erhält man zunächst eine dunkelbraune, klebrige Masse, die, mit Alkohol ausgewaschen, fest wird. Die von dieser Ausscheidung getrennte trübe Flüssigkeit lässt dann einen hellbraunen, amorphen Niederschlag ausfallen. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Benzolthiosulfon-α-Diazonaphtalin beim Erwärmen ohne erhebliche Stickstoffabspaltung. In heissem Alkohol löst es sich vollkommen auf. Bei 90°—91° schmilzt das Produkt unter Zersetzung.

Analyse.

0,2125 Grm. Substanz gaben 0,3014 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04139 Grm. S = 19,47 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$	Gefunden:
S = 19,51	19,47 %.

p-Toluolthiosulfon-α-Diazonaphtalin, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, scheidet sich beim Vermischen der mit Kochsalz gesättigten und filtrirten Lösungen seiner Componenten zunächst als öliger Körper ab, welcher bald erhärtet. Darauf fällt ein krystallinisches Pulver aus. Das erhaltene Produkt ist von rother Farbe und wird an der Luft dunkelbraun und etwas klebrig. Der Körper ist gleich nach seiner Abscheidung wasserlöslich, verliert diese Eigenschaft jedoch beim Trocknen. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe beim Erwärmen, beim Kochen tritt Stickstoffentwicklung ein. In siedendem Alkohol ist er löslich. Der Zersetzungspunkt liegt bei 97°.

Analysen.

I. 0,1602 Grm. Substanz gaben 0,3516 Grm. CO_2, entsprechend 0,09589 Grm. C = 59,85 % C und 0,0620 Grm. H_2O, entspr. 0,006888 Grm. H = 4,29 % H.

II. 0,1502 Grm. Substanz gaben 0,2061 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,028305 Grm. S = 18,84 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{17}	= 204	= 59,64	59,85	—
H_{14}	= 14	= 4,09	4,29	—
N_2	= 28	= 8,19	—	—
S_2	= 64	= 18,71	—	18,84 %
O_2	= 32	= 9,36	—	—
	342	99,99.		

α-Naphtalinthiosulfon-α-Diazonaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, bildet sich momentan aus α-Diazonaphtalinchlorid und α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium. Es scheidet sich zunächst als bald erhärtendes Oel, dann als krystallinisches Pulver ab. Der Körper ist nach dem Trocknen von brauner Farbe. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er in der Kälte nicht, beim Kochen resultirt unter heftiger Stickstoffentwicklung eine gelbrothe Lösung. In Alkohol löst sich der Körper auch beim Kochen nur schwer und unvollständig, eine Stickstoff- oder Schwefelabspaltung wurde nicht beobachtet. Zersetzungspunkt 108°.

Analysen.

I. 0,1880 Grm. Substanz gaben 0,4392 Grm. CO_2, entsprechend 0,11978 Grm. C = 63,71 % C und 0,0679 Grm. H_2O, entspr. 0,007544 Grm. H = 4,01 % H.

II. 0,2748 Grm. Substanz gaben 17,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 757 Mm. Druck = 7,31 % N.

III. 0,1666 Grm. Substanz gaben 0,2018 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,027715 Grm. S = 16,63 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{20}	= 240 = 63,49	63,71	—	—
H_{14}	= 14 = 3,70	4,01	—	—
N_2	= 28 = 7,40	—	7,31	—
S_2	= 64 = 16,93	—	—	16,63 %
O_2	= 32 = 8,47	—	—	—
	378 99,99.			

β-Naphtalinthiosulfon-α-Diazonaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N{=}N.S.SO_2.C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen mässig concentrirter, neutraler Lösungen von α-Diazonaphtalinchlorid und β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium als gelber, krystallinischer Körper ab. Derselbe setzt sich schon in der Kälte mit alkalischer Resorcinlösung zu α-Naphtalinazoresorcin und thiosulfonsaurem Salz um. Von Alkohol wird er auch beim Kochen nicht vollständig gelöst. Die trockne Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 101°—102°.

Analyse.

0,1532 Grm. Substanz gaben 0,1878 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02579 Grm. S = 16,83 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 16,93	16,83 %.

β-Diazonaphtalinchlorid und thiosulfonsaure Salze.

β-Naphtylamin wurde diazotirt und die concentrirte, neutrale Lösung mit der entsprechenden Menge Thiosulfonatlösung versetzt. Die Abscheidung der Produkte trat schnell und reichlich ein. Die erhaltenen Körper waren krystallinisch und wurden beim Trocknen amorph. Benzol- und p-Toluolthiosulfon zeigten bedeutend grössere Beständigkeit, als die beiden Naphtalinthiosulfone.

Benzolthiosulfon-β-Diazonaphtalin, $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich einige Minuten nach dem Vereinigen der concentrirten Lösungen seiner Componenten in gut ausgebildeten, rothgelben Nadeln ab, die sich in viel Wasser wieder lösen. Nach dem Trocknen war der

Körper unlöslich in Wasser und stellte nunmehr ein rothbraunes, amorphes Pulver dar vom Zersetzungspunkt 87°. In Alkohol löst sich der Körper beim Erwärmen vollständig auf. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er erst langsam beim Kochen.

Analysen.

I. 0,1260 Grm. Substanz gaben 0,2700 CO_2, entsprechend 0,07363 Grm. C = 58,44 % C und 0,0484 Grm. H_2O, entsprechend 0,005377 Grm. H = 4,26 % H.

II. 0,1526 Grm. Substanz gaben 11,5 Ccm. N bei 27° und 760 Mm. Druck = 8,31 % N.

III. 0,1396 Grm. Substanz gaben 0,1970 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,027055 Grm. S = 19,38 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{16}	= 192 = 58,54	58,44	—	—
H_{12}	= 12 = 3,65	4,26	—	—
N_2	= 28 = 8,54	—	8,31	—
S_2	= 64 = 19,51	—	—	19,38 %
O_2	= 32 = 9,76	—	—	—
	328 100,00.			

p-Toluolthiosulfon-β-Diazonaphtalin, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$. Beim Vereinigen der concentrirten Lösungen von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und β-Diazonaphtalinchlorid scheidet sich zunächst eine geringe Menge eines orangerothen Oeles ab, dann erfolgt reichliche Ausscheidung eines aus feinen Nadeln bestehenden, schwefelgelben Niederschlages. Nach etwa halbstündigem Stehen durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, wurde derselbe an der Luft weich und klebrig, erhärtete jedoch beim Verreiben mit Eisstückchen. Nach dem Trocknen stellte der Körper eine amorphe, spröde, braungefärbte Masse dar, die bei 104° unter Zersetzung schmilzt. Das p-Toluolthiosulfon-β-Diazonaphtalin löst sich in warmem Alkohol ohne Rückstand auf, beim Kochen der Lösung tritt Stickstoffentwicklung ein. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt es nur beim Kochen, langsam unter Schmelzen und theilweiser Abspaltung des Diazostickstoffs.

Analyse.

0,1966 Grm. Substanz gaben 0,2694 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03699 Grm. S = 18,81 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 18,71	18,81 %.

α-Naphtalinthiosulfon-β-Diazonaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N{=}N.S.SO_2.C_{10}H_7$. Sofort nach dem Vermischen der Lösungen von β-Diazonaphtalinchlorid und α-Naphtalinthiosulfonat scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Vereinigt man dieses erstarrte Produkt mit der Lösung, so wird zunächst das ganze ausgeschiedene Oel fest, sodann scheidet sich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Beim Trocknen verharzt das Reactionsprodukt, wird nach kurzer Zeit wieder fest und lässt sich pulvern. Es stellt im trocknen Zustande ein gelbbraunes, amorphes Pulver dar vom Zersetzungspunkte 115° bis 116°. In alkalischer Resorcinlösung ist das α-Naphtalinthiosulfon-β-Diazonaphtalin erst beim Kochen löslich, von heissem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen.

Analysen.

I. 0,1782 Grm. Substanz gaben 0,4131 Grm. CO_2, entsprechend 0,11266 Grm. C = 63,22 % C und 0,0619 Grm. H_2O, entspr. 0,006877 Grm. H = 3,85 % H.

II. 0,2224 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. Stickstoff bei 27° und 751 Mm. Druck = 7,59 % N.

III. 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,2262 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,031066 Grm. S = 17,25 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{20}	= 240 = 63,49	63,22	—	—
H_{14}	= 14 = 3,70	3,85	—	—
N_2	= 28 = 7,40	—	7,59	—
S_2	= 64 = 16,93	—	—	17,25 %
O_2	= 32 = 8,47	—	—	—
	378 99,99.			

β-Naphtalinthiosulfon-β-Diazonaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7.N{=}N.S.SO_2.C_{10}H_7$, zeigt bei seiner Abscheidung genau dasselbe Verhalten, wie das α-Naphtalinthiosulfon-β-Diazonaphtalin. Das verharzte, trockne Produkt giebt beim Verreiben ein röthlich-braunes, amorphes Pulver. Es löst sich beim Erwärmen in alkalischer Phenollösung zu einer rothgefärbten Flüssigkeit, die auf Zusatz von kaltem Wasser eine rothe Fällung von β-Naphtalinazophenol giebt.

Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt der Körper erst beim Kochen unter Stickstoffabspaltung. In Alkohol ist er selbst beim Kochen nur wenig löslich, auch hier tritt eine Stickstoffentwicklung auf. Beim Erwärmen auf 55° wird der Körper weich, verflüssigt sich nach und nach und spaltet bei 95°—96° den Diazostickstoff ab.

Analysen.

I. 0,1792 Grm. Substanz gaben 0,4162 Grm. CO_2, entsprechend 0,113509 Grm. C = 63,34 % C und 0,0608 Grm. H_2O, entspr. 0,006755 Grm. H = 3,76 % H.

II. 0,1760 Grm. Substanz gaben 11,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 30° und 760 Mm. Druck = 7,27 % N.

III. 0,1437 Grm. Substanz gaben 0,1808 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02483 Grm. S = 17,27 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{20}	= 240 = 63,49	63,34	—	—
H_{14}	= 14 = 3,70	3,76	—	—
N_2	= 28 = 7,40	—	7,27	—
S_2	= 64 = 16,93	—	—	17,27 %
O_2	= 32 = 8,47	—	—	—
	378 99,99.			

p-Diazochlorbenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Eine in der beim Diazobenzolchlorid angegebenen Weise dargestellte neutrale Lösung von p-Diazochlorbenzolchlorid gab mit thiosulfonsauren Salzen beständige, gelb gefärbte Verbindungen.

Benzolthiosulfon-p-Diazochlorbenzol, $C_{12}H_9ClN_2S_2O_2 = C_6H_4ClN{=}N.S.SO_2C_6H_5$, erhält man beim Vermischen concentrirter, neutraler Lösungen äquivalenter Mengen von p-Diazochlorbenzolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium nach einstündigem Stehen als ein schwefelgelbes, amorphes Pulver. Beim Beginn der Abscheidung besteht der abgeschiedene Körper, wie man unter dem Mikroskop erkennt, aus zähen, öligen Tröpfchen, die binnen Kurzem erhärten. Das Produkt ist sehr beständig, eine spontane Zersetzung wurde bisher nicht beobachtet. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt dasselbe beim Kochen unter Stickstoffabspaltung; beim Erwärmen mit Alkohol geht es vollständig in Lösung, eine Stickstoffentwicklung findet dabei nicht statt. Das reine Benzol-

thiosulfon-p-Diazochlorbenzol zersetzt sich beim Erhitzen auf 99°—100°.

Analysen.

I. 0,2273 Grm. Substanz gaben 0,3818 Grm. CO_2, entsprechend 0,10412 Grm. C = 45,80 % C und 0,0710 Grm. H_2O, entspr. 0,00788 Grm. H = 3,47 % H.

II. 0,1956 Grm. Substanz gaben 0,2962 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,040679 Grm. S = 20,79 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_8ClN_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 46,08	45,80	—
H = 2,86	3,47	—
S = 20,48	—	20,79 %.

p-Toluolthiosulfon-p-Diazochlorbenzol, $C_{13}H_{11}ClN_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, verhält sich der Benzolthiosulfonverbindung analog. Es ist ein schwefelgelbes, amorphes Pulver von grosser Beständigkeit, welches sich in heissem Alkohol vollständig löst, ohne dass hierbei eine Stickstoffabspaltung zu bemerken ist. Gegen alkalische Resorcinlösung ist es ziemlich beständig, erst beim Kochen tritt unter theilweiser Stickstoffabspaltung Lösung ein. Der Zersetzungspunkt liegt bei 106°.

Analysen.

I. 0,1428 Grm. Substanz gaben 0,2501 Grm. CO_2, entsprechend 0,068209 Grm. C = 47,76 % C und 0,0501 Grm. H_2O, entspr. 0,005566 Grm. H = 3,89 % H.

II. 0,1710 Grm. Substanz gaben 13,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 27° und 751 Mm. Druck = 8,60 % N.

III. 0,2116 Grm. Substanz gaben 0,3084 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,042355 Grm. S = 20,01 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{11}ClN_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{13} = 156	= 47,77	47,76	—	—
H_{11} = 11	= 3,36	3,89	—	—
Cl = 35,5	= 10,90	—	—	—
N_2 = 28	= 8,57	—	8,60	—
S_2 = 64	= 19,60	—	—	20,01 %
O_2 = 32	= 9,80	—	—	—
326,5	100,00.			

α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol, $C_{16}H_{11}ClN_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.N{=}N.S.SO_2.C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vereinigen mässig concentrirter, neutraler Lösungen von

p-Diazochlorbenzolchlorid und α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium als gelber, amorpher Körper ab. Derselbe wird beim Trennen von der überstehenden Flüssigkeit weich und klebrig, beim Trocknen harzig und erhärtet schliesslich zu einer festen Masse, die sich pulvern lässt. Der trockne Körper ist von orangerother Farbe. Beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt sich derselbe unter Stickstoffentwicklung. Die Zersetzungsprodukte sind nur schwer in Alkohol löslich. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol nur langsam beim Kochen unter starker Stickstoffabspaltung.

Zersetzungspunkt 116°.

Analysen.

I. 0,2114 Grm. Substanz gaben 14 Ccm. Stickstoff bei 24° und 764 Mm. Druck = 7,46 % N.

II. 0,2128 Grm. Substanz gaben 0,2738 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,037603 Grm. S = 17,67 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}ClN_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
N = 7,72	7,46	—
S = 17,65	—	17,67 %.

β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol, $C_{16}H_{11}ClN_2S_2O_2 = C_6H_4ClN{=}N.S.SO_2.C_{10}H_7$, erhält man aus p-Diazochlorbenzolchlorid und β-Naphtalinthiosulfonat als fast weisses, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erkannt wurde. Schüttelt man eine geringe Menge des frisch gefällten Körpers mit viel Wasser, so löst sich derselbe auf; diese Eigenschaft verliert das Produkt beim Trocknen, wobei auch die Farbe in ein blasses Gelb übergeht. Die krystallinische Structur geht beim Trocknen gleichfalls verloren. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt der Körper schon in der Kälte, besser beim Erwärmen.

In Alkohol löst er sich vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit, welche aber bald durch sich abscheidenden Schwefel getrübt wird. Der Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt bei 113°—114°.

Analysen.

I. 0,1880 Grm. Substanz gaben 0,3639 Grm. CO_2, entsprechend 0,099245 Grm. C = 52,78 % C und 0,0602 Grm. H_2O, entspr. 0,006688 Grm. H = 3,55 % H.

II. 0,1856 Grm. Substanz gaben 0,2416 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03318 Grm. S = 17,87 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}ClN_2S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 52,96	52,78	—
H = 3,03	3,55	—
S = 17,65	—	17,87 %.

m-Diazochlorbenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Von den bei der Umsetzung der Thiosulfonate mit m-Diazochlorbenzolchlorid erhaltenen Körpern war nur das Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol beständig.

p-Toluolthiosulfonsaures Kalium giebt mit m-Diazochlorbenzolchlorid ein orangerothes Oel, welches sich, ohne zu erhärten, bei Zimmertemperatur unter Stickstoffabspaltung zersetzt. Der Rückstand wird nach eintägigem Stehen fest und ist gleichfalls von orangerother Farbe.

α- und β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium gaben mit m-Diazochlorbenzolchlorid zunächst eine klebrige, weiche Masse, dann erfolgt Abscheidung eines weissen, krystallinischen Pulvers. Beim Trocknen an der Luft verharzt das Pulver und wird klebrig. Nach kurzer Zeit zersetzen sich die Körper unter Stickstoffentwicklung.

Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol, $C_{12}H_9ClN_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von benzolthiosulfonsaurem Kalium und m-Diazochlorbenzolchlorid als hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Der Körper ist jedoch in dieser Form wenig beständig, er wird bald klebrig, dann flüssig und erhärtet wieder nach einigen Minuten zu einer orangegelben amorphen Masse. Dieses eigenthümliche Verhalten ist vielleicht durch molekulare Umlagerung einer labilen Form in eine isomere, stabile hervorgerufen. Eine ähnliche Umwandlung konnte noch bei anderen in o- und m-Stellung durch Halogen substituirten Diazothiosulfonen beobachtet werden.

Der Körper ist sehr beständig gegen alkalische Resorcinlösung, erst beim Kochen setzte er sich langsam mit derselben um. Hierbei wurde eine geringe Stickstoffabspaltung wahrgenommen. In heissem Alkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff

löst sich das Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol völlig auf. Es schmilzt bei 52°—53° und zersetzt sich bei 59°.

Analyse.

0,1704 Grm. Substanz gaben 0,2536 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,034829 Grm. S = 20,43 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9ClN_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 20,48	S = 20,43 %.

o-Diazochlorbenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Mit o-Diazochlorbenzolchlorid geben Benzol- und p-Toluolthiosulfonat beständige Körper, α- und β-Naphtalinthiosulfonat ölige Produkte, welche langsam erhärten und leicht zersetzlich sind. Lässt man diese letzteren Körper bei 4° stehen, so stellen sie feste, harzige, orangeroth gefärbte Massen dar, die beim Berühren am Finger kleben, bei Zimmertemperatur erweichen und bald Stickstoff abspalten. Beim Erwärmen mit Alkohol lösen sich dieselben unter starker Stickstoffentwicklung und theilweiser Oxydation des Alkohols zu Aldehyd auf. Es wurde versucht, die Naphtalinthiosulfonprodukte bei 4° im Exsiccator über Schwefelsäure zu trocknen, doch trat auch hierbei Zersetzung ein.

Benzolthiosulfon-o-Diazochlorbenzol, $C_{12}H_9ClN_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen äquivalenter Mengen von benzolthiosulfonsaurem Kalium und o-Diazochlorbenzolchlorid zunächst als weisslichgelber krystallinischer Körper ab, der in wenigen Minuten weich und klebrig wird und nach kurzer Zeit wieder zu einer orangerothen, amorphen Masse erhärtet. Der Körper ist gegen alkalische Resorcinlösung sehr beständig, auch beim Kochen tritt nur eine geringe Umsetzung ein. In Alkohol löst er sich glatt auf, eine Stickstoffabspaltung war beim Kochen nicht zu bemerken. Bei 87°—88° schmilzt das Produkt unter Zersetzung. Völlig rein war dasselbe nicht zu erhalten, in trocknem Zustande war ein deutlicher Geruch nach Phenol wahrzunehmen, welches durch Zersetzung geringer Mengen von Diazochlorid, die sich aus dem klebrigen Produkt nicht vollständig entfernen liessen, entstanden war. Der Kohlenstoffgehalt ist dadurch

etwas zu hoch, Schwefel- und Stickstoffgehalt zu niedrig gefunden worden.

Analysen.

I. 0,1879 Grm. Substanz gaben 0,3212 Grm. CO_2, entsprechend 0,0876 Grm. C = 46,62 % C, und 0,0530 Grm. H_2O, entspr. 0,00588 Grm. H = 3,13 % H.

II. 0,2318 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 751 Mm. Druck = 8,69 % N.

III. 0,2610 Grm. Substanz gaben 0,3826 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,052545 Grm. S = 20,13 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9ClN_2S_2O_2$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{12} = 144	= 46,08		46,62	—	—
H_9 = 9	= 2,86		3,13	—	—
Cl = 35,5	= 11,36		—	—	—
N_2 = 28	= 8,96		—	8,69	—
S_2 = 64	= 20,48		—	—	20,13 %
O_2 = 32	= 10,25		—	—	—
312,5	99,99.				

p-Toluolthiosulfon-o-Diazochlorbenzol, $C_{13}H_{11}ClN_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen seiner Componenten als orangerother, öliger Körper ab, der innerhalb einiger Stunden erhärtet. Eine krystallinische Abscheidung war hierbei trotz mehrfacher Versuche nicht wahrzunehmen. Auch diese Verbindung ist gegen alkalische Resorcinlösung äusserst beständig, erst beim Kochen tritt langsame Umsetzung unter Stickstoffabspaltung ein. In Alkohol ist der Körper löslich, beim Kochen der Lösung tritt Schwefelabspaltung ein, die sich durch Trübung der vorher klaren Flüssigkeit bemerkbar macht. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt bei 89°—90°.

Analyse.

0,2240 Grm. Substanz gaben 0,3152 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,043289 Grm. S = 19,32 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{11}ClN_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 19,60	19,32 %.

p-Diazobrombenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Das p-Diazobrombenzolchlorid giebt mit thiosulfonsauren Salzen fast momentan gelbe Fällungen, die von grosser Be-

ständigkeit sind und mit Ausnahme der α-Naphtalinthiosulfonverbindung krystallinische Struktur zeigen. Das α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol besitzt grosse Neigung zu verharzen und ist in dieser Hinsicht ein vollkommenes Analogon des α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzols.

Benzolthiosulfon-p-Diazobrombenzol, $C_{12}H_9BrN_2S_2O_2 = C_6H_4BrN{=}N.S.SO_2C_6H_5$, bildet sich aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazobrombenzolchlorid beim Vermischen ihrer concentrirten, wässrigen Lösungen als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver. Die Ausscheidung erfolgt wenige Minuten nach der Vereinigung der Componenten und ist in kurzer Zeit vollendet. Der Körper reagirt mit alkalischer Resorcinlösung erst langsam beim Kochen, in siedendem Alkohol löst er sich glatt auf. Der Zersetzungspunkt liegt bei 99°—100°.

Analysen.

I. 0,2150 Grm. Substanz gaben 0,3204 Grm. CO_2, entsprechend 0,08738 Grm. C = 40,64 % C und 0,0502 Grm. H_2O, entspr. 0,005577 Grm. H = 2,59 % H.

II. 0,1916 Grm. Substanz gaben 13,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 757 Mm. Druck = 8,18 % N.

III. 0,1722 Grm. Substanz gaben 0,2274 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0312309 Grm. S = 18,13 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9BrN_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 144 = 40,33	40,64	—	—
H_9	= 9 = 2,52	2,59	—	—
Br	= 80 = 22,41	—	—	—
N_2	= 28 = 7,85	—	8,18	—
S_2	= 64 = 17,93	—	—	18,13 %
O_2	= 32 = 8,96	—	—	—
	357 100,00.			

p-Toluolthiosulfon-p-Diazobrombenzol, $C_{13}H_{11}BrN_2S_2O_2 = C_6H_4BrN{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen von p-Diazobrombenzolchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium sofort nach dem Vermischen in hellgelben Nädelchen ab. Der Körper ist äusserst beständig, reagirt erst langsam beim Kochen mit alkalischer Resorcinlösung und löst sich vollkommen in heissem Alkohol auf. Beim Erhitzen auf 111° schmilzt derselbe unter Zersetzung.

Analyse.

0,1707 Grm. Substanz gaben 0,2180 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,029939 Grm. S = 17,53 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{11}BrN_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 17,25	17,53 %.

α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol, $C_{16}H_{11}BrN_2S_2O_2 = C_6H_4BrN{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, wird beim Vereinigen verdünnter Lösungen von *α*-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazobrombenzolchlorid zunächst als gelbes Oel erhalten, welches rasch erhärtet. Beim Trocknen verharzt sodann die Masse, wird weich und klebrig. Durch Waschen mit Alkohol erhält man wieder einen festen, amorphen Körper. Derselbe löst sich in siedendem Alkohol sehr schwierig auf, mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er nur beim Kochen und unter starker Zersetzung. Das Produkt schmilzt bei 105°—106°.

Analyse.

0,2228 Grm. Substanz gaben 0,2554 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,035076 Grm. S = 15,74 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}BrN_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 15,72	15,74 %.

β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol, $C_{16}H_{11}BrN_2S_2O_2 = C_6H_4.Br.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, bildet sich momentan beim Vereinigen verdünnter Lösungen von *β*-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazobrombenzolchlorid. Der Körper ist von gelber Farbe und krystallinischer Struktur. Beim Aufbewahren zeigt derselbe keine Veränderung. Er löst sich sehr schwer in Alkohol und reagirt mit alkalischer Resorcinlösung nur langsam beim Kochen unter Stickstoffabspaltung. Das Produkt schmilzt bei 108°—109° unter Zersetzung.

Analyse.

0,2503 Grm. Substanz gaben 0,2830 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,038867 Grm. S = 15,52 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}BrN_2S_2O_2$:	Gefunden:
S = 15,72	15,52 %.

m-Diazobrombenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die aus m-Diazobrombenzolchlorid und Thiosulfonaten erhaltenen Körper verhalten sich ganz analog den aus m-Diazochlorbenzolchlorid dargestellten Produkten. Im trocknen, analysirungsfähigen Zustande konnte auch hier nur das Benzolthiosulfonprodukt erhalten werden.

p-Toluolthiosulfon-m-Diazobrombenzol schied sich als orangerother, öliger Körper ab, der sich etwa eine halbe Stunde nach der Entstehung langsam unter Stickstoffabspaltung zersetzte. Der Rückstand ist orangeroth und fest.

α-und β-Naphtalinthiosulfon-m-Diazobrombenzol fielen zunächst als orangegelbe, klebrige Massen aus, darauf als gelblich-weisse, krystallinische Pulver. Die Produkte wurden getrennt gesammelt und bei Zimmertemperatur zum Trocknen ausgebreitet. Nach 12 Stunden waren sie unter Stickstoffabspaltung zersetzt.

Benzolthiosulfon-m-Diazobrombenzol, $C_{12}H_9BrN_2S_2O_2 = C_6H_4Br.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, fällt beim Vereinigen äquivalenter Mengen seiner in concentrirter, neutraler Lösung befindlichen Componenten als hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, wird dann klebrig und weich, ohne jedoch vollkommen zu zerfliessen, und bald wieder fest. Der trockne Körper stellt nach dem Zerreiben ein gelbes, amorphes Pulver dar, welches bei ca. 60° zu einer zähflüssigen Masse schmilzt und sich bei 80° zersetzt. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er erst langsam beim Kochen unter Stickstoffabspaltung. In Alkohol löst sich der Körper unter Hinterlassung eines rothen Rückstandes. Die zunächst klare Lösung wird bei längerem Erwärmen durch sich abscheidenden Schwefel getrübt.

Analysen.

I. 0,2301 Grm. Substanz gaben 0,3420 Grm. CO_2, entsprechend 0,09327 Grm. C = 40,53 % C und 0,0632 Grm. H_2O, entspr. 0,007022 Grm. H = 3,05 % H.

II. 0,2346 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 757 Mm. Druck = 7,80 % N.

III. 0,2116 Grm. Substanz gaben 0,2782 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,038207 Grm. S = 18,05 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9BrN_2S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 144 = 40,33	40,53	—	—
H_9	= 9 = 2,52	3,05	—	—
Br	= 80 = 22,41	—	—	—
N_2	= 28 = 7,85	—	7,80	—
S_2	= 64 = 17,93	—	—	18,05 %
O_2	= 32 = 8,96	—	—	—
	357 100,00.			

p-Diazonitrobenzochlorid und thiosulfonsaure Salze.

p-Nitranilin wurde in concentrirter Lösung diazotirt, mit Natriumbicarbonat neutralisirt und nach der Filtration mit Thiosulfonatlösung vereinigt. Benzol- und p-Toluolthiosulfonat gaben ölige, später erhärtende Abscheidungen, α- und β-Naphtalinthiosulfonat feste, amorphe Körper.

Benzolthiosulfon-p-Diazonitrobenzol, $C_{12}H_9N_3S_2O_4 = NO_2.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen von p-Diazonitrobenzolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium gleich nach dem Vermischen derselben als zähes, orangerothes Oel ab, welches auch bei Kühlung mit Eis nicht erstarrt. Nach längerem Stehen der Lösung fällt noch eine geringe Menge als amorphes Pulver aus. Das Oel erhärtet beim Stehen im Eisschrank im Verlauf von etwa 24 Stunden, und ergiebt beim Verreiben dann ein orangerotes, amorphes Pulver. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt der Körper beim schwachen Erwärmen unter mässiger Stickstoffabspaltung und Bildung einer braunrothen Lösung. In Alkohol ist der Körper wenig löslich, beim Erwärmen tritt eine geringe Stickstoffentwickelung auf. Er schmilzt unter Zersetzung bei 113°.

Analyse.

0,2122 Grm. Substanz gaben 0,3112 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,042739 Grm. S = 20,14 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9N_3S_2O_4$:	Gefunden:
S = 19,81	20,14 %.

p-Toluolthiosulfon-p-Diazonitrobenzol, $C_{13}H_{11}N_3S_2O_4 = NO_2.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, wird wie das Benzolthiosulfonprodukt aus den concentrirten Lösungen seiner Componenten zunächst als orangerothes, klebriges Oel erhalten.

Beim Verreiben mit dem sich später abscheidenden festen Körper unter Eiszusatz erhärtet das Oel schnell und wird auch bei Zimmertemperatur nicht wieder klebrig. Der trockne Körper stellt eine orangerothe Masse dar, die beim Verreiben ein amorphes Pulver giebt und bei 116° unter Zersetzung schmilzt. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er beim Erwärmen, wobei eine geringe Stickstoffabspaltung auftritt, unter Bildung einer braunrothen Lösung von p-Nitrobenzolazoresorcin. In Alkohol löst sich der Körper beim Erwärmen auf.

Analyse.

0,2241 Grm. Substanz gaben 0,3152 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,043289 Grm. S = 19,31 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{11}N_3S_2O_4$:	Gefunden:
S = 18,99	19,31 %.

α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol, $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4 = NO_2.C_6H_4.N{=}N.SSO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen neutraler Lösungen von p-Diazonitrobenzolchlorid und *α*-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als hellgelbes, amorphes Pulver ab. Beim Trocknen wird das Produkt harzig und später wieder fest. Nach dem Verreiben stellt es ein orangerothes, amorphes Pulver dar, welches sich in alkalischer Resorcinlösung erst beim Kochen, unter starker Stickstoffabspaltung, schwierig löst. Beim Kochen mit Alkohol geht der Körper unter Stickstoffentwicklung in Lösung; die Flüssigkeit trübt sich binnen Kurzem durch Schwefelabspaltung. Beim Erhitzen erweicht der Körper und zersetzt sich bei 58°. Der Körper färbt sich bei längerem Aufbewahren braunroth und spaltet etwas Stickstoff ab. Er ist demnach bedeutend unbeständiger, als die übrigen p-Diazonitrobenzolthiosulfone.

Analyse.

0,2556 Grm. Substanz gaben 0,3198 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04392 Grm. S = 17,18 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4$:	Gefunden:
S = 17,15	17,18 %.

β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol, $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4 = NO_2.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vereinigen der Lösungen seiner Componenten sofort als hell-

gelbes, amorphes Pulver ab, welches sich beim Trocknen nicht verändert. Der Körper wird durch alkalische Resorcinlösung erst in der Wärme angegriffen, doch ist hierbei kaum eine Stickstoffabspaltung zu beobachten. In Essigäther, Chloroform löst sich der Körper auf, schwerer in Alkohol. Bei der Bestimmung des Stickstoffs war es möglich, den in der Diazogruppe enthaltenen Stickstoff vom Nitrostickstoff gesondert durch Erwärmen des Körpers mit Nitrobenzol zu erhalten. Der Gesammtstickstoffgehalt wurde durch Verpuffen der Substanz im offenen Rohre im Schiffchen in einer Kohlensäureatmosphäre ermittelt. Das β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol schmilzt unter Zersetzung bei 127°.

Analysen.

I. 0,2019 Grm. Substanz gaben 0,3844 Grm. CO_2, entsprechend 0,10483 Grm. C = 51,92 % C und 0,0612 Grm. H_2O, entspr. 0,0068 Grm. H = 3,36 % H.

II. 0,1833 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen im Rohr mit Kupferoxyd 17,2 Ccm. Stickstoff bei 20° und 761 Mm. Druck = 10,75 % N.

III. 0,1976 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Nitrobenzol 13,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 753 Mm. Druck = 7,49 % N.

IV. 0,1371 Grm. Substanz gaben 0,1722 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,023649 Grm. S = 17,24 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}NN_2S_2O_4$:				Gefunden:			
				I.	II.	III.	IV.
C_{16}	= 192	= 51,47		51,92	—	—	—
H_{11}	= 11	= 2,95		3,36	—	—	—
(Nitro) N	= 14	= 3,76	11,26	—	10,75	—	—
(Diazo) N_2	= 28	= 7,50		—		7,49	—
S_2	= 64	= 17,15		—	—	—	17,24 %
O_4	= 64	= 17,15		—	—	—	—
	373	99,98.					

m-Diazonitrobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die Thiosulfone des m-Diazonitrobenzols sind bedeutend beständiger als die des m-Chlor- und m-Bromdiazobenzols. Das Benzol- und p-Toluolthiosulfonprodukt haben mit den entsprechenden Verbindungen des p-Diazonitrobenzols die grosse Neigung, sich flüssig abzuscheiden und schwer zu erhärten gemein. Die Abscheidung eines krystallinischen Körpers, wie beim Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol und -Brombenzol, wurde nicht beobachtet.

Benzolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol, $C_{12}H_9N_3S_2O_4$ $=C_6H_4(NO_2).N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, konnte auf verschiedene Weise erhalten werden. Aus verdünnten Lösungen liess sich das Produkt nur dadurch abscheiden, dass die Lösungen der Componenten mit Kochsalz gesättigt, filtrirt und sodann vereinigt wurden. Bei Anwendung möglichst concentrirter Lösungen schied sich der Körper auch ohne Zusatz von Kochsalz ab. Das erhaltene Produkt war zunächst ein zähes, klebriges Oel, welches im Verlauf von 24 Stunden bei Zimmertemperatur erstarrte. Der mittelst Kochsalz ausgesalzene Körper war trotz guten Knetens mit Wasser nicht ganz von seinem Kochsalzgehalt zu befreien, er hinterliess beim Verbrennen auf dem Platinblech immer noch einen Rückstand. Die aus concentrirten Lösungen ohne Zusatz von Chlornatrium erhaltene Verbindung war rein, wie aus der angegebenen Schwefelbestimmung hervorgeht. Gegen alkalische Resorcinlösung ist das Benzolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol äusserst beständig, selbst beim Kochen tritt nur eine geringe Umsetzung ein. In siedendem Alkohol löst es sich fast vollkommen auf, ohne Stickstoff abzuspalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 109°—110°.

Analyse.

0,2470 Grm. Substanz gaben 0,3531 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,048494 Grm. S = 19,63 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9N_3S_2O_4$:	Gefunden:
S = 19,81	19,63 %.

p-Toluolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol, $C_{13}H_{11}N_3S_2O_4=C_6H_4(NO_2).N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, wurde auf ganz analoge Weise wie das Benzolthiosulfonprodukt erhalten durch Einwirkung von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium auf m-Diazonitrobenzolchlorid. Der Körper ist gleichfalls bei seiner Abscheidung ölig, erhärtet aber erst nach 3—4 Tagen. Auch hier konnte der mit Hülfe von Kochsalz ausgesalzene Körper nicht rein erhalten werden, doch gab die concentrirte Lösung ein analysenreines Produkt.

Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das p-Toluolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol, ebenso wie die Benzolthiosulfonverbindung, selbst beim Kochen nur wenig; in Alkohol ist es

fast vollständig löslich, eine Stickstoffabspaltung war auch hier nicht zu beobachten. Zersetzungspunkt: 92°—93°.

Analyse.

0,2445 Grm. Substanz gaben 0,3356 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,046091 Grm. S = 18,85 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4$:	Gefunden:
S = 18,99	18,55 %.

α-Naphtalinthiosulfon-m-Diazonitrobenzol, $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4 = C_6H_4(NO_2).N{=}N.S.SO_2.C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen der mässig concentrirten Lösungen von m-Diazonitrobenzolchlorid und α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als amorphes, gelbes Pulver ab. Beim Trocknen sintert der Körper zusammen, wird weich und harzig, um dann wieder zu einer festen Masse zu erstarren, die beim Verreiben ein orangerothes, amorphes Pulver liefert. Die Beständigkeit ist im Gegensatz zum Benzol- und p-Toluolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol nur eine geringe. Alkalische Phenollösung zersetzt die Verbindung schon bei gelindem Erwärmen, Resorcinlösung erst beim Kochen unter starker Stickstoffabspaltung. Beim Kochen mit Alkohol tritt unter kräftiger Stickstoffentwicklung theilweise Lösung ein, und es hinterbleibt ein orangerother Rückstand. Beim Erhitzen im Röhrchen wird der Körper bei ca. 50° weich und beginnt bei 56°—57° sich zu zersetzen. Nach Verlauf mehrerer Tage zersetzte sich der Körper bei Zimmertemperatur spontan unter Stickstoffentwicklung und hinterliess einen klebrigen, dunkel gefärbten Rückstand. Ein später dargestelltes Produkt hielt sich längere Zeit und färbte sich oberflächlich dunkelviolett.

Analysen.

I. 0,1674 Grm. Substanz gaben 0,3164 Grm. CO_2, entsprechend 0,08629 Grm. C = 51,54 % C und 0,0465 Grm. H_2O, entspr. 0,005166 Grm. H = 3,08 % H.

II. 0,1978 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Nitrobenzol zwecks Bestimmung des Diazostickstoffs: 13,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 25° und 762 Mm. Druck = 7,69 % N.

III. 0,1948 Grm. Substanz gaben 0,2440 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03351 Grm. S = 17,20 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{16}H_{11}N_3S_2O_4$:	I.	II.	III.
C = 51,47	51,54	—	—
H = 2,95	3,08	—	—
Diazo-N = 7,50	—	7,69	—
S = 17,15	—	—	17,20 %.

β-Naphtalinthiosulfon-m-Diazonitrobenzol, $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4 = C_6H_4(NO_2).N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, wird wie das α-Naphtalinthiosulfonprodukt als gelbes, amorphes, beim Trocknen verharzendes Pulver erhalten. Die Farbe des trocknen Produktes ist orangegelb. Auch dieser Körper ist nur wenig beständig. Beim Erhitzen mit Alkohol löst er sich theilweise unter starker Stickstoffabspaltung auf und hinterlässt einen rothen Rückstand. In alkalischer Phenol- und Resorcinlösung ist er etwas schwieriger löslich, als die α-Verbindung. Der Körper erweicht bei etwa 50° und zersetzt sich bei 56°—57°. Nach einigen Tagen tritt spontan Zersetzung bei Zimmertemperatur ein.

Analysen.

I. 0,2185 Grm. Substanz gaben 0,4160 Grm. CO_2, entsprechend 0,11345 Grm. C = 51,92 % C und 0,0628 Grm. H_2O, entspr. 0,006977 Grm. H = 3,19 % H.

II. 0,2044 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Nitrobenzol zwecks Bestimmung des Diazostickstoffs 13 Ccm. feuchten Stickstoff bei 24° und 761 Mm. Druck = 7,14 % N.

III. 0,1232 Grm. Substanz gaben 0,1540 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02115 Grm. S = 17,16 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{16}H_{11}N_3S_2O_4$:	I.	II.	III.
C = 51,47	51,92	—	—
H = 2,95	3,19	—	—
Diazo-N = 7,50	—	7,14	—
S = 17,15	—	—	17,16 %.

o-Diazonitrobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Benzol- und p-toluolthiosulfonsaures Kalium gaben mit o-Diazonitrobenzolchlorid zunächst feste, dann ölig werdende Abscheidungen, die sich nach einigen Minuten unter Stickstoffentwicklung zersetzten. Auch die aus α- und β-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und o-Diazonitrobenzolchlorid erhaltenen Produkte sind sehr unbeständig. Die Körper scheiden sich

fest und krystallinisch ab, verharzen nach wenigen Minuten, werden in der Kälte fest und erweichen wieder bei Zimmertemperatur. Beim Kochen mit Alkohol lösen sich die Körper unter Stickstoffabspaltung, hierbei tritt ein deutlicher Geruch nach Nitrobenzol und Acetaldehyd auf. Die Farbe der Körper ist braunroth.

Das β-Naphtalinthiosulfon-o-Diazonitrobenzol war beim Trocknen nach etwa 12 Stunden vollständig zersetzt.

α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazonitrobenzol, $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4 = NO_2.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, begann nach 12stündigem Stehen eben sich aufzublähen und Stickstoff abzuspalten. Eine sofort nach dem Trockenwerden ausgeführte Schwefelbestimmung ergab noch den richtigen Schwefelgehalt. Der Körper reagirt mit alkalischer Resorcinlösung beim Erwärmen unter starker Stickstoffabspaltung. Nach 24stündigem Aufbewahren hatte sich das Produkt vollkommen zersetzt.

Analyse.

0,2184 Grm. Substanz gaben 0,2712 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,037246 Grm. S = 17,05 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4$:	Gefunden:
S = 17,15	17,05 %.

p-Diazoanisolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die erhaltenen Körper sind von grosser Beständigkeit, eine spontane Zersetzung trat erst nach mehreren Monaten ein. Benzol- und p-Toluolthiosulfon-p-Diazoanisol scheiden sich langsam aus ihren Lösungen ab, während α- und β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol sofort ausfallen. Sämmtliche Produkte sind krystallinisch.

Benzolthiosulfon-p-Diazoanisol, $C_{13}H_{12}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2.C_6H_5$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen seiner Componenten langsam als hellgelber, aus Blättchen bestehender Niederschlag ab, der sich an der Luft dunkel färbt. Die Trennung des abgeschiedenen Körpers von der Lösung wurde 24 Stunden nach dem Vereinigen der Componenten vorgenommen; während dieser Zeit wurde die Mischung im Eisschranke aufbewahrt. Der trockne Körper löst sich in heissem Alkohol bis auf einen geringen Rückstand, eine Stick-

stoffabspaltung wurde nicht beobachtet. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Produkt erst langsam beim Kochen unter Stickstoffentwicklung. Das Benzolthiosulfon-p-Diazoanisol schmilzt bei 70°—71° und zersetzt sich bei 73°.

Analyse.

0,1842 Grm. Substanz gaben 0,2796 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0384 Grm. S = 20,84 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 20,78	20,84 %.

p-Toluolthiosulfon-p-Diazoanisol, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, wird aus concentrirten Lösungen von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazoanisolchlorid nach 24stündigem Stehen als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Gegen alkalische Resorcinlösung ist das Produkt in der Kälte beständig, beim Kochen wird unter theilweiser Stickstoffabspaltung p-Anisolazoresorcin gebildet, welches die Lösung intensiv roth färbt. In heissem Alkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff löst der Körper sich auf. Bei 102°—103° schmilzt derselbe unter Zersetzung.

Analyse.

0,1136 Grm. Substanz gaben 0,1644 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,022578 Grm. S = 19,87 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 19,87	19,87 %.

α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich aus mässig concentrirten Lösungen von α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazoanisolchlorid zunächst als hellgelbes Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen, gelben Masse erhärtet. In Alkohol löst sich der Körper auch beim Kochen nur schwierig. Mit alkalischer Resorcinlösung giebt er schon in der Kälte, besser beim Erwärmen p-Anisolazoresorcin. Das α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol schmilzt bei 100°—101° unter Zersetzung.

Analyse.

0,1896 Grm. Substanz gaben 0,2476 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,034005 Grm. S = 17,93 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 17,87	17,93 %.

β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich, wie die α-Verbindung, zunächst als gelbes, bald erhärtendes Oel ab, dann erfolgt eine Ausscheidung von weissen Kryställchen, die sich beim Trocknen gelb färben. In warmem Alkohol ist der Körper glatt löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich beim Kochen durch abgeschiedenen Schwefel. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Produkt in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen leicht. Der Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt bei 91,5°.

Analysen.

I. 0,2687 Grm. Substanz gaben 0,5610 Grm. CO_2, entsprechend 0,1530 Grm. C = 56,94 % C und 0,0959 Grm. H_2O, entspr. 0,01065 Grm. H = 3,96 % H.

II. 0,1832 Grm. Substanz gaben 12,5 Ccm. Stickstoff bei 19° und 765 Mm. Druck = 7,89 % N.

III. 0,2860 Grm. Substanz gaben 0,3737 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,051323 Grm. S = 17,94 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{17}	= 204 = 56,98	56,94	—	—
H_{14}	= 14 = 3,91	3,96	—	—
N_2	= 28 = 7,82	—	7,89	—
S_2	= 64 = 17,87	—	—	17,94 %
O_3	= 48 = 13,41	—	—	—
	358 99,99.			

o-Diazoanisolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die thiosulfonsauren o-Diazoanisole sind etwas weniger beständig, als die p-Diazoanisolderivate. Beim Benzolthiosulfon-o-Diazoanisol bot die Abscheidung des Produkts einige Schwierigkeiten. Es gelang nur, aus sehr concentrirten Lösungen eine reichliche Menge des gewünschten Körpers zu erhalten. Die übrigen Körper fallen schon aus mässig concentrirten Lösungen, die Naphtalinprodukte sofort, das p-Toluolprodukt nach längerem Stehen in reinem Zustande aus.

Benzolthiosulfon-o-Diazoanisol, $C_{13}H_{12}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, fällt aus möglichst concentrirten

Lösungen seiner Componenten langsam als orangeroth bis hellbraun gefärbtes, zum Theil krystallinisches Pulver aus. Die Abscheidung beginnt einige Minuten nach dem Vereinigen der Lösungen und ist nach mehrstündigem Stehen bei niederer Temperatur beendet. An der Luft nimmt der Körper eine braune Farbe an. Beim Erwärmen mit Alkohol geht er in Lösung, alkalische Resorcinlösung wirkt nur beim Kochen langsam ein. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 73°.

Analyse.

0,2222 Grm. Substanz gaben 0,3380 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04642 Grm. S = 20,89 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 20,78	20,89 %.

p-Toluolthiosulfon-o-Diazoanisol, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, bildet sich aus o-Diazoanisolchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium, wenn man beide Körper in concentrirten, neutralen Lösungen in äquivalenten Mengen aufeinander einwirken lässt. Die Abscheidung geht langsam vor sich. Der nach 24 Stunden von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Körper ist mikrokrystallinisch und von orangegelber Farbe. Er schmilzt unter Stickstoffentwicklung bei 82°. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er nur in der Wärme unter Stickstoffabspaltung. In heissem Alkohol löst sich der Körper glatt auf.

Analyse.

0,1342 Grm. Substanz gaben 0,1936 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02658 Grm. S = 19,81 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 19,87	19,81 %.

α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazoanisol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, wird beim Vereinigen neutraler, mässig concentrirter Lösungen von α-Naphtalinthiosulfonat und o-Diazoanisolchlorid momentan als orangegelber, amorpher Niederschlag erhalten. Der Körper löst sich schwierig in Alkohol und spaltet beim Kochen mit Alkohol Stickstoff ab. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt sich das α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazoanisol bei gelindem Erwärmen glatt um, bei

stärkerem Erhitzen tritt Stickstoffabspaltung ein. Bei 95°—96° schmilzt es unter Zersetzung.

Analyse.

0,1655 Grm. Substanz gaben 0,2176 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,029885 Grm. S = 18,05 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 17,87	18,05 %.

β-Naphtalinthiosulfon-o-Diazoanisol, $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen mässig concentrirter Lösungen seiner Componenten in feinen, hellgelben Nadeln aus. Die Abscheidung erfolgt fast momentan. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt der Körper schon in der Kälte, besser beim gelinden Erwärmen. In Alkohol löst er sich bei mässiger Wärme vollkommen auf, beim Kochen der Lösung entsteht plötzlich eine Trübung durch Abscheidung von Schwefel. Der Zersetzungspunkt liegt bei 92°.

Analysen.

I. 0,2472 Grm. Substanz gaben 0,5150 Grm. CO_2, entsprechend 0,14045 Grm. C = 56,81 % C und 0,0891 Grm. H_2O, entspr. 0,0099 Grm. H = 4,00 % H.

II. 0,2774 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 765 Mm. Druck = 7,88 % N.

III. 0,2358 Grm. Substanz gaben 0,3072 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04219 Grm. S = 17,89 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2S_2O_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 56,98	56,81	—	—
H = 3,91	4,00	—	—
N = 7,82	—	7,88	—
S = 17,87	—	—	17,89 %.

p-Diazophenetolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

p-Phenetidinchlorhydrad (1 Mol.) wurde mit concentrirter Salzsäure (1 Mol.) übergossen und mit Natriumnitrit in concentrirter Lösung diazotirt. Behufs Umsetzung mit Benzol- und p-Toluolthiosulfonat wurde die Lösung nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat in concentrirtem Zustande, zur Darstellung der α- und β-Naphtalinthiosulfonprodukte etwas verdünnt angewendet. Die Produkte waren sämmtlich gut haltbar.

Benzolthiosulfon-p-Diazophenetol, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, scheidet sich nach dem Vereinigen concentrirter Lösungen seiner Componenten langsam als orangegelbes, krystallinisches Pulver ab. Das erhaltene Produkt wurde, nachdem es 24 Stunden lang im Eisschrank gestanden, abfiltrirt, und das Filtrat mit Kochsalz versetzt. Auf diese Weise konnten noch weitere Mengen des gewünschten Körpers erhalten werden. Benzolthiosulfon-p-Diazophenetol ist gegen alkalische Resorcinlösung sehr beständig, es setzt sich damit erst beim Kochen unter theilweiser Abspaltung des Stickstoffs um. In Alkohol löst es sich beim Kochen fast völlig auf, wobei eine Stickstoffabspaltung nicht wahrzunehmen war. Das reine Produkt schmilzt bei 81°—82° unter Zersetzung.

Analyse.

0,2608 Grm. Substanz gaben 0,3864 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,053067 Grm. S = 20,34 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 19,87	20,34 %.

p-Toluolthiosulfon-p-Diazophenetol, $C_{15}H_{16}N_2S_2O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$, entsteht als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus p-Diazophenetolchlorid und p-Toluolthiosulfonat bei ihrer Vereinigung in concentrirten, neutralen Lösungen. Die Abscheidung des Produkts beginnt nach etwa einer halben Stunde, und im Verlauf von 24 Stunden erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei. Von alkalischer Resorcinlösung wird der Körper erst bei längerem Kochen unter geringer Stickstoffabspaltung langsam zersetzt. In Alkohol löst er sich auch beim Kochen nicht vollkommen auf, die erhaltene hellgelbe Lösung trübt sich beim Erkalten plötzlich, wahrscheinlich durch Abscheidung von Schwefel. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 116°.

Analyse.

0,2844 Grm. Substanz gaben 0,4013 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,055112 Grm. S = 19,37 %.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{16}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 19,05	19,37 %.

α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazophenetol, $C_{18}H_{16}N_2S_2O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen einer verdünnten, neutralen Lösung von p-Diazophenetolchlorid mit einer verdünnten Lösung von α-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als gelbweisser, krystallinischer Niederschlag ab. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe, im Gegensatz zu der Benzol- und p-Toluolverbindung, schon in der Kälte; stärker geht die Reaction bei gelindem Erwärmen vor sich. In Alkohol ist der Körper bei vorsichtigem Erwärmen klar löslich, beim Kochen tritt eine Schwefelabspaltung ein, wodurch die Lösung plötzlich getrübt wird. Beim Aufbewahren wird die Farbe des Körpers allmählich dunkler. Der Zersetzungspunkt des reinen α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazophenetols liegt bei 121°—122°.

Analyse.

0,1786 Grm. Substanz gaben 0,2246 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,030846 Grm. S = 17,27 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{16}N_2S_2O_3$:	Gefunden:
S = 17,20	17,27 %.

β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazophenetol, $C_{18}H_{16}N_2S_2O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen verdünnter, neutraler Lösungen von β-Naphtalinthiosulfonat und p-Diazophenetolchlorid als fast weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Die Farbe des Körpers wird beim Trocknen gelb und dunkelt beim Aufbewahren noch etwas nach. Auf alkalische Resorcinlösung wirkt derselbe, ähnlich wie die α-Verbindung, schon in der Kälte kräftig unter Bildung von p-Phenetolazoresorcin ein. In Alkohol löst sich der Körper bei gelindem Erwärmen glatt auf, beim Kochen tritt Spaltung unter Schwefelabscheidung ein. Zersetzungspunkt: 108°.

Analysen.

I. 0,1894 Grm. Substanz gaben 0,4064 Grm. CO_2, entsprechend 0,110836 Grm. C = 58,51 % C und 0,0810 Grm. H_2O, entspr. 0,009 Grm. H = 4,75 % H.

II. 0,2034 Grm. Substanz gaben 13,9 Ccm. Stickstoff bei 22° und 746 Mm. Druck = 7,59 % N.

III. 0,1765 Grm. Substanz gaben 0,2192 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,030104 Grm. S = 17,05 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{16}N_2S_2O_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{18} = 216 =	58,06	58,51	—	—
H_{16} = 16 =	4,30	4,75	—	—
N_2 = 28 =	7,52	—	7,59	—
S_2 = 64 =	17,20	—	—	17,05 %
O_3 = 48 =	12,91	—	—	—
372	99,99.			

p-Diazo-azobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Amidoazobenzol wurde mit der berechneten Menge Salzsäure übergossen und genau in der beim Diazobenzolchlorid angegebenen Weise diazotirt. Die mit Natriumbicarbonat neutralisirte Lösung gab auf Zusatz äquivalenter Mengen der Thiosulfonatlösungen sofort reichliche Abscheidungen.

Es ist bei den Diazobenzolthiosulfonen möglich, den Diazostickstoff getrennt vom Azostickstoff durch Erwärmen der Substanz mit concentrirter Salzsäure auszulösen und quantitativ zu bestimmen. Die Anwendung von Nitrobenzol zum gleichen Zwecke ergab zu hohe Resultate, da hierbei wahrscheinlich in Folge der höheren Temperatur der Azostickstoff zum Theil mit abgespalten wird. Die Bestimmung des gesammten Stickstoffs durch Verbrennen im Rohr mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom wurde beim Benzol- und p-Toluolthiosulfon-Diazobenzol versucht, jedoch wurden in beiden Fällen zu niedrige Werthe erhalten. Durch Verpuffen und Glühen im Schiffchen, was beim β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol zu einem guten Resultate geführt hatte, wurde ein bedeutender Theil des Stickstoffs in der gebildeten Kohle zurückgehalten und entging in Folge dessen der Messung.

Benzolthiosulfon-Diazoazobenzol, $C_{18}H_{14}N_4S_2O_2 = C_6H_5N{=}N.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_6H_5$, wird aus Diazoazobenzolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium als schwefelgelber, amorpher, voluminöser Niederschlag erhalten. Derselbe ist in Alkohol fast unlöslich und reagirt mit alkalischer Resorcinlösung erst beim Erwärmen unter Bildung eines rothviolett gefärbten Disazokörpers. Das Benzolthiosulfon-Diazoazobenzol schmilzt unter Zersetzung bei 120°.

Analyse.

0,2510 Grm. Substanz gaben 0,3024 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04153 Grm. S = 16,54 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{14}N_4S_2O_2$:	Gefunden:
S = 16,75	16,54 %.

p-Toluolthiosulfon-Diazoazobenzol, $C_{19}H_{16}N_4S_2O_2 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2.C_6H_4.CH_3$, wird beim Vereinigen mässig concentrirter Lösungen seiner Componenten sofort als orangegelber, amorpher Niederschlag erhalten. In Alkohol ist der Körper schwer löslich. Mit alkalischer Resorcinlösung giebt er beim Kochen einen Diazofarbstoff. Bei 114° schmilzt das p-Toluolthiosulfon-Diazoazobenzol unter Zersetzung.

Analysen.

I. 0,1711 Grm. Substanz gaben 0,3620 Grm. CO_2, entsprechend 0,09872 Grm. C = 57,70 % C und 0,0596 Grm. H_2O, entspr. 0,006622 Grm. H = 3,87 % H.

II. 0,1651 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zur Ermittelung des Diazostickstoffs 10,3 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 748 Mm. Druck = 7,02 % N.

III. 0,1430 Grm. Substanz gaben 0,1724 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,023677 Grm. S = 16,55 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{16}N_4S_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{19}	= 228 = 57,57	57,70	—	—
H_{16}	= 16 = 4,04	3,87	—	—
Azo-N_2	= 28 = 7,07	—	—	—
Diazo-N_2	= 28 = 7,07	—	7,02	—
S_2	= 64 = 16,16	—	—	16,55 %
O_2	= 32 = 8,08	—	—	—
	396 99,99.			

α-Naphtalinthiosulfon-Diazoazobenzol, $C_{22}H_{16}N_4S_2O_2 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen seiner Componenten momentan als amorpher, orangerother Niederschlag aus. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich, mit alkalischer Resorcinlösung findet beim Kochen Umsetzung statt. Bei 117,5° schmilzt das α-Naphtalinthiosulfon-Diazoazobenzol unter Zersetzung.

Analyse.

0,2122 Grm. Substanz gaben 0,2334 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03205 Grm. S = 15,10 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{16}N_4S_2O_2$:	Gefunden:
S = 14,80	15,10 %.

β-Naphtalinthiosulfon-Diazoazobenzol, $C_{22}H_{16}N_4S_2O_2 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.S.SO_2C_{10}H_7$, fällt beim Vereinigen der mässig concentrirten Lösungen von Diazoazobenzolchlorid und *β*-naphtalinthiosulfonsaurem Kalium als orangegelber, amorpher Niederschlag aus. In Alkohol löst sich derselbe schwer und setzt sich mit alkalischer Resorcinlösung beim Kochen unter theilweiser Stickstoffabspaltung um. Bei 116,5° schmilzt er unter Zersetzung.

Analyse.

0,1993 Grm. Substanz gaben 0,2176 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02988 Grm. S = 14,99 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{16}N_4S_2O_2$:	Gefunden:
S = 14,80	14,99 %.

Die vorstehend beschriebenen Diazothiosulfone sind ausnahmslos in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Es wurde nun ferner versucht, die Diazoverbindung des p-Amidophenols mit thiosulfonsauren Salzen umzusetzen. Bei den dahin zielenden Versuchen entstanden jedoch selbst in stark concentrirten Lösungen keine Fällungen. Auch durch Aussalzen mit Chlornatrium konnten die etwa entstandenen Produkte nicht erhalten werden, es schied sich vielmehr, obwohl die Diazolösung im Ueberschuss verwendet wurde, das unveränderte thiosulfonsaure Salz ab. Besonders auffällig war dieses beim *β*-naphtalinthiosulfonsauren Kalium, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei von unverändertem Kaliumsalz erstarrte.

Während bei diesen Versuchen die Möglichkeit vorliegt, dass eine Umsetzung überhaupt nicht stattfindet, verhielt sich Diazobenzolsulfonsäure folgendermaassen:

Fügt man feste p-Diazobenzolsulfonsäure, die in reinem Wasser unlöslich ist, zu einer Lösung von thiosulfonsaurem Salz, so löst sich dieselbe glatt auf. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Bildung des Kaliumsalzes einer Diazothiosulfonbenzolsulfonsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2\\ N{=}N\end{cases}O + C_6H_5SO_2SK = C_6H_4\begin{cases}SO_2OK\\ N{=}N.S.SO_2.C_6H_5\end{cases}.$$

Ein festes Produkt der betreffenden Zusammensetzung war jedoch nicht zu erhalten. Auf Zusatz von Baryumchlorid entstand zwar ein voluminöser Niederschlag, der sich nur schwer

absetzte und nach dem Sammeln eine geringe Menge eines anscheinend schon zersetzten, klebrigen Körpers ergab. Versuche, die freie Säure durch Salzsäure abzuscheiden, bezw. in Aether aufzunehmen, gaben auch nur negative Resultate.

Wie aus den vorliegenden Ausführungen hervorgeht, ist die Beständigkeit der Diazothiosulfone eine sehr verschiedene und hängt auch in bedeutendem Maasse von der Natur und der Stellung der ausser der Diazogruppe im Benzolkern eingetretenen Substituenten ab.

Negative Atome oder Radikale, wie Cl, Br, NO_2, erhöhen, wenn sie zur Diazogruppe in Parastellung treten, die Beständigkeit bedeutend. In der Metastellung hingegen werden die Produkte unbeständiger, und zwar sind die thiosulfonsauren Salze des m-Diazonitrobenzols weniger leicht zersetzlich, als die des m-Chlor- und m-Bromdiazobenzols. In Bezug auf den Einfluss der verschiedenen Thiosulfonate wurde hierbei festgestellt, dass die Benzolthiosulfonprodukte am beständigsten sind, dann folgen die p-Toluol- und zuletzt die Naphtalinthiosulfonverbindungen. Während vom m-Diazonitrobenzol sämmtliche Thiosulfone in trocknem Zustande erhalten und analysirt wurden, konnte vom m-Chlor- und m-Bromdiazobenzol nur das Benzolthiosulfon in beständiger Form erhalten werden.

Unter den Orthoverbindungen gab das o-Diazonitrobenzolchlorid unbeständigere Thiosulfonate als das o-Diazochlorbenzolchlorid. Es gelang erst nach vielen Versuchen, das α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazonitrobenzol analysenrein zu erhalten, und auch dann zersetzte sich das Produkt binnen 12 Stunden. Vom o-Diazochlorbenzol können hingegen Benzol- und p-Toluolthiosulfon Monate lang unverändert aufbewahrt werden, während sich wiederum die Naphtalinthiosulfone schnell zersetzen.

Die leichte Zersetzlichkeit der in Ortho- oder Metastellung durch negative Radikale substituirten Diazothiosulfone erreicht demnach ihren höchsten Grad bei den naphtalinthiosulfonsauren Diazosalzen, dann folgt das p-Toluolthiosulfon, während das Benzolthiosulfon meist noch gut beständig ist.

Im Gegensatz hierzu beeinflussen in den Benzolkern eintretende Methylgruppen die Beständigkeit der Diazothiosulfone in umgekehrter Weise. Es bleiben hier die Naphtalinthiosulfone beständig, und die p-Toluol- und Benzolthiosulfone werden leichter zersetzt.

Die thiosulfonsauren Salze des p-Diazotoluols sind freilich sämmtlich etwas beständiger als die entsprechenden Diazobenzolprodukte und überhaupt nur wenig von diesen verschieden.

Vom o-Diazotoluol waren die Benzol- und p-Toluolthiosulfonverbindung nur schwierig zu erhalten und zersetzten sich bald spontan. α- und β-Naphtalinthiosulfone wurden glatt und rein gebildet.

Die Benzol- und p-Toluolsulfone des m-Diazoxylols zersetzten sich beim Trocknen, die Naphtalinthiosulfone waren beständig.

Beim Diazopseudocumol war, obwohl sämmtliche Thiosulfone analysenrein erhalten wurden, doch die Zersetzlichkeit der Benzol- und p-Toluolthiosulfonprodukte die grössere.

Durch ihre Haltbarkeit, welche bei manchen Verbindungen ein mehrmonatiges und längeres Aufbewahren gestattet, unterscheiden sich die thiosulfonsauren Diazosalze von den unbeständigen Diazochloriden, -nitraten, -sulfaten u. s. w. und stellen sich den Diazosulfonen, sowie den Antidiazosulfonaten an die Seite.

Bei einigen Diazothiosulfonen wurden Vorgänge beobachtet, welche auf die Existenz mehrerer Modificationen hinweisen. So waren das β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol, das p-Toluolthiosulfon-α-Diazonaphtalin, das Benzolthiosulfon-β-Diazonaphtalin und das β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol kurz nach ihrer Bildung wasserlöslich und krystallinisch, und gingen beim Trocknen in eine unlösliche, amorphe Modification über.

Viele Körper scheiden sich zunächst krystallinisch ab und verharzen beim Trocknen, z. B. die α- und β-Naphtalinthiosulfonprodukte von β-Diazonaphtalin und m-Diazochlorbenzol. Bei einigen Verbindungen (Benzolthiosulfonprodukte der in m- oder o-Stellung durch Halogen substituirten Diazosalze) ge-

schah dieser Uebergang so schnell, dass erst nach mehrmaligen Versuchen die intermediäre Bildung einer krystallinischen Modification beobachtet wurde.

Hiernach ist es doch nicht unwahrscheinlich, dass gewisse dieser Thiosulfonate in zwei Modificationen vorkommen, deren Existenz man durch stereoisomere Formeln nach Hantzsch erklären könnte.

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

Fünfte Mittheilung.

In der gegenwärtigen Mittheilung habe ich mich in der Anordnung des zahlreichen Materials wieder an Sydow's Werk: Die Flechten Deutschlands, gehalten, indess im Zweifelfalle unter Anderen die Werke Körber's „*Systema Lichenum*" und „*Parerga lichenologica*" zu Rathe gezogen. Um in dem einen oder anderen Falle ganz sicher über die Art der Flechte zu sein, habe ich dieselbe auch Hrn. Dr. Arnold (München) vorgelegt, der mich, ebenso wie Herr Abbé Hue (Paris), noch durch Ueberlassung von verschiedenen Flechten meine Untersuchung unterstützte, wofür ich beiden Herren auch hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die Untersuchung dieser Flechten erfolgte genau in der früher[1]) angegebenen Weise, also die Extraction mit Aether am Rückflusskühler, Waschung der Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat und endlich Concentration der gewaschenen Aetherlösung. Dadurch wurden die betreffenden Stoffe, sofern sie sich bei der Extraction nicht schon zum Theil aus der Aetherlösung abgeschieden hatten

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 233.

(Fraction A), in zwei Fractionen zerlegt, in die Fraction B, welche die betreffenden Säuren enthielt, und die Fraction C, welche die indifferenten Stoffe einschliesslich des grösseren Theils der d-Usninsäure enthielt.

Usnea von javanischen Chinarinden.

Ueber diese Flechte habe ich schon früher[1]) berichtet und in derselben neben Usninsäure, die sich bei der nachträglichen Prüfung als d-Usninsäure erwies, Usnarsäure und Usnarin gefunden. Die inzwischen auf fraglicher Chinarinde gesammelte Flechte bestand in der Hauptsache aus *Usnea plicata* (L.) Ach. Daneben waren auch in sehr geringer Menge die verschiedenen Varietäten von *Usnea barbata* (L.) vorhanden, welche indess nicht abgesondert wurden, da eine Prüfung dieser Flechten für sich, welche im Kleinen vorgenommen wurde, in chemischer Beziehung keine Verschiedenheit derselben von der *Usnea plicata* ergab.

Bei der Extraction der gesammten Menge Flechte wurden alle drei Fractionen, A, B und C, erhalten. Letztere war ziemlich bedeutend und bestand in der Hauptsache aus d-Usninsäure, welche durch Auflösen der Masse in heissem Eisessig bis auf kleine Mengen für sich und vollkommen rein erhalten wurde, bei 196° schmolz und bei der Analyse folgendes Resultat lieferte:

0,2115 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,486 Grm. CO_2 und 0,091 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$:	Gefunden:
C	62,76	62,67 %
H	4,65	4,78 „ .

In der eisessigsauren Mutterlauge war neben einem Rückhalt von d-Usninsäure noch Usnarin enthalten, welches indess bei der versuchten Reindarstellung verloren ging.

Die Fraction A wurde wiederholt mit kleinen Mengen eines Gemisches von Benzol (1 Thl.) und Ligroïn (10 Thle.) aufgekocht, bis keine Usninsäure (d-Säure) mehr aufgenommen wurde, wobei Usnarsäure ungelöst blieb. Ingleichen wurde die Fraction B, erhalten durch Uebersättigen der basischen

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 240.

Lösung mit Salzsäure, Ausäthern der Fällung und Destillation des Aethers, zur Entfernung von sehr kleinen Mengen von d-Usninsäure 2 Mal mit einem solchen Gemisch ausgekocht und dann nach Entfernung des anhaftenden Lösungsmittels mit heissem verdünnten Alkohol behandelt, wobei Usnarsäure ebenfalls ungelöst blieb, während eine neue Säure, die Plicatsäure, welche den Hauptantheil dieser Fraction ausmachte, in Lösung überging. Wurde die letztere Lösung, welche schwarzbraun gefärbt war, in der Wärme vorsichtig mit heissem Wasser vermischt, bis dass eine mässig starke Trübung derselben erfolgte, so schied sich dann diese Säure in hübschen Krystallen ab, während, wenn mehr Wasser hinzugefügt wurde, eine schmierige Masse ausfiel, die zwar nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte, aus welcher indess die fragliche Säure ziemlich schwierig rein zu erhalten war.

Usnarsäure.

Die aus den Fractionen A und B erhaltene Usnarsäure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig und dann aus heissem Alkohol gereinigt und kann ich die früher darüber gemachten Angaben in jeder Weise bestätigen. Dagegen hat sich die Vermuthung, dass diese Säure mit Salazinsäure identisch sein möchte, bei der Weiteruntersuchung dieses Gegenstandes, nicht bestätigt; Usnarsäure und Salazinsäure sind also zwei verschiedene Säuren.

Ueber die Eigenschaften der Usnarsäure habe ich noch folgende Angaben zu machen. Wird diese Säure mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so zersetzt sie sich vollständig, ohne dass sich Jodalkyl entwickelt; dieselbe enthält somit kein Alkyloxyl. Beim Kochen der Säure mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler färbte sich die Lösung bald dunkelrothbraun und nach $^3/_4$ Stunden dunkelbraun, während sich eine dunkelbraune, amorphe Masse abschied, die durch farblose Krystalle durchsetzt war, welche aus Kaliumcarbonat bestanden. Diese Masse wurde mit Wasser behandelt, worin sie sich nur unvollkommen löste, dann überschüssige Salzsäure hinzugebracht, wobei eine reichliche braune, harzige Fällung entstand. Letztere löste sich leicht in Alkohol und blieb beim Verdunsten desselben als ein roth-

brauner, amorpher Rückstand zurück, von dessen Untersuchung abgesehen wurde. Wurde die Usnarsäure mit der sechsfachen Menge Barythydrat und der erforderlichen Menge Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, so wurde ebenfalls aus derselben Kohlensäure abgeschieden, welche, an Baryt gebunden, bemerkbar war und dann schied Salzsäure aus der dunkelbraun gefärbten Lösung einen braunen, flockigen Niederschlag ab, der sich bis auf kleine Mengen mit braunrother Farbe in Aether löste. Bei der Destillation des Aethers hinterblieb ein dunkelbrauner, amorpher Rückstand, welcher, mit wenig Alkohol in der Kälte behandelt, sich zum Theil mit dunkelbrauner Farbe löste und ein dunkelbraunes Pulver, den Hauptantheil dieses Rückstandes bildend, ungelöst liess, das jedoch nicht zur weiteren Untersuchung geeignet schien. Damit ist nun festgestellt, dass beim Kochen der Usnarsäure mit alkoholischer Kalilösung oder mit Barytwasser Kohlensäure aus derselben abgeschieden wird und braune, amorphe Körper entstehen.

Wird die Usnarsäure mit concentrirter Schwefelsäure betupft, so färbt sie sich gelblich und löst sich mit gelblicher Farbe in einer grösseren Menge Schwefelsäure, welche Lösung nach und nach immer dunkler wird. Wird diese Lösung nach etwa 10 Minuten in die 20fache Menge kalten Wassers eingetragen, so scheiden sich gelbe, amorphe Flocken aus, während die Lösung schwach gelb gefärbt bleibt. Aether entzieht dieser Lösung nichts Krystallisirbares.

In Essigsäureanhydrid löst sich die Usnarsäure leicht beim Kochen. Wird die Säure eine halbe Stunde lang damit am Rückflusskühler gekocht, dann erkalten gelassen, so scheiden sich binnen 24 Stunden concentrisch gruppirte Nadeln (A) ab. Wird dann die Mutterlauge beseitigt und in kaltes Wasser eingetragen, so bildet sich ein fast weisser voluminöser Niederschlag einer zweiten Substanz B.

Die Substanz A wurde aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt und bildete nun zarte, weisse Nadeln, welche polsterförmig aggregirt waren. Brachte man zu dieser Lösung heisses Wasser, so schied sich die Substanz in weissen Flocken ab, welche aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestanden. In absolutem Alkohol löst sich diese Substanz nur wenig; diese

Lösung reagirt sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 209°.

0,0817 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1715 Grm. CO_2 und 0,028 Grm. H_2O.

Die zweite Substanz, B, bildet lufttrocken ein weisses Pulver, schmilzt bei 128°, löst sich leicht in Alkohol und röthet darin blaues Lackmuspapier, giebt aber mit wenig Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung.

0,2075 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,437 Grm. CO_2 und 0,0695 Grm. H_2O.

Wie aus dem Verhalten dieser Körper zu Eisenchlorid ersichtlich, ist in denselben der Phenolhydroxylwasserstoff durch Acetyl ersetzt worden; ob nun in diesen Körpern Monoacetyl- oder Diacetylusnarsäure oder noch weiter acetylirte Usnarsäure vorliegt, geht aus den Analysen selbst nicht hervor, da, wenn in die Usnarsäure, die Formel derselben $C_{30}H_{22}O_{15}$ als richtig vorausgesetzt, je eine Acetylgruppe für Wasserstoff eintritt, in der procentischen Zusammensetzung dieser Körper keine erhebliche Aenderung bedingt wird:

	Berechnet für			Gefunden:	
	$C_{30}H_{22}O_{15}$:	$C_{30}H_{21}(C_2H_3O)O_{15}$:	$C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_2O_{15}$:	A	B
C	57,87	57,83	57,78	57,24	57,44 %
H	3,53	3,61	3,68	3,80	3,72 „.

Was nun die Formel der Usnarsäure betrifft, so hoffte ich, dieselbe durch die Untersuchung der Salze dieser Säure feststellen zu können. Leider erweisen sich aber diese Salze als dazu ganz ungeeignet. So ist das Ammoniumsalz schleimig; auf Zusatz von Wasser erfolgte zwar Lösung desselben, allein diese war nur scheinbar, denn brachte man dieselbe auf ein Filter, so ging auch nicht ein Tropfen derselben durch dasselbe. Dazu färbte sich noch die Masse rasch gelb. Auch die Lösung des Kaliumsalzes färbt sich alsbald gelb, dann braun und schliesslich schwarzbraun.

Die concentrirte Auflösung der Säure in Ammoniak giebt mit Chlorbaryum zwar einen Niederschlag, allein derselbe ist amorph und wird gelatinös, wenn wenig Wasser hinzugebracht wird, oder schliesslich schleimig, fadenziehend, wenn der Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Die ammoniakalische, frischbereitete Lösung der Säure giebt mit Silbersalpeter einen

gelben, gelatinösen Niederschlag, der sich zwar mit kaltem Wasser auswaschen lässt, sich aber dabei so dunkel färbt, dass von einer Silberbestimmung in demselben abgesehen werden musste.

Bis auf Weiteres wird man daher die Formel $C_{30}H_{22}O_{15}$ für die Usnarsäure belassen können, obgleich die Voraussetzungen, unter welchen dieselbe für diese Säure aufgestellt wurde, nicht eingetroffen sind, denn beim Kochen derselben mit Kalihydrat oder Barythydrat entsteht, wie wir eben sahen, weder Cetrarsäure, noch Fumarsäure oder Maleïnsäure.

Plicatsäure.

Die wie oben angegeben erhaltene Säure wurde zunächst in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt, dann der Aether abdestillirt, der Rückstand in heissem Aceton gelöst und zu dieser Lösung lauwarmes Wasser gebracht, bis die Abscheidung der Säure begann. Durch wiederholtes Umlösen in heissem verdünnten Alkohol oder in Essigsäure wurde die Säure vollends rein erhalten.

Dieselbe bildet wasserfreie, weisse, atlasglänzende, bei 133° schmelzende Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Aether, nicht in Ligroin und in Wasser, reagirt in alkoholischer Lösung stark sauer und giebt darin mit wenig Eisenchlorid keine Färbung. Durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge wurde die Sättigungscapacität dieser Säure zu 212 gefunden, welcher Werth mit Bezug auf die Methoxylbestimmung für das Molekül zu verdoppeln ist, so dass $M = 424$ gefunden wurde. Es gaben

0,1835 Grm. Substanz 0,3910 Grm. CO_2 und 0,142 Grm. H_2O.
0,1912 Grm. Substanz 0,409 Grm. CO_2 und 0,1515 Grm. H_2O.
0,245 Grm. Substanz nach Zeisel's Verfahren 0,1205 Grm. AgJ.

Daraus folgt für die Plicatsäure die Formel $C_{21}H_{26}O_9 = C_{20}H_{23}O_8.OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	58,33	58,11	58,34 %
H	8,33	8,59	8,80 „
OCH_3	7,17	6,49	—
M	432	424	—.

Die Plicatsäure löst sich leicht in Ammoniak auf und giebt darin mit Chlorbaryum einen weissen flockigen, in kaltem Wasser

unlöslichen Niederschlag des Barytsalzes, das bei 120° nach $C_{21}H_{34}O_9Ba$ zusammengesetzt ist.

0,3325 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen u. s. w. 0,137 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	24,16	24,22 %.

Die Plicatsäure ist somit zweibasisch und kommt ihr die Formel

$$CH_3O.C_{18}H_{31}O_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

zu; ob die Alkyloxylgruppe selbst an eine Carboxylgruppe angelagert sei, so dass diese Säure eine Aethersäure, nämlich

$$C_{17}H_{31}O_3\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases},$$

wäre, konnte wegen Mangel an Substanz nicht entschieden werden.

Usnea barbata (L.) *var. dasypoga* (Ach.) Fr.

Diese Flechte wurde im südlichen Schwarzwald, bei dem Ibacher Kreuz, zwischen Todtmoos und St. Blasien, in einer Höhe von etwa 1050 Met. gesammelt und sorgfältig von anderen Flechten, mit welchen sie dort zusammen vorkommt, getrennt. Dieselbe bestand durchgehends aus prächtigen Exemplaren, welche eine Länge bis zu einem halben Meter hatten. Ihre Menge betrug 3 Kgrm. und ergab die Extraction derselben mit Aether ansehnliche Mengen der Fraction A, B und C. Die letztere Fraction enthielt jedoch neben Wachssubstanzen nur d-Usninsäure, während die Fractionen A und B neben kleinen Mengen von d-Usninsäure Usnarsäure und Alectorsäure enthielten. Barbatin oder vielleicht Usnarin, das in Fraction C hätte sein können, wurde darin nicht aufgefunden; ingleichen war die Fraction B, welche Barbatinsäure oder Usnetinsäure oder Plicatsäure hätte enthalten können, frei von diesen Säuren.

Die Trennung der Usnarsäure von der Alectorsäure erfolgte durch Kaliumbicarbonat. Wird das Gemisch mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, was am besten durch Verreiben der Masse in einer Reibschale geschehen kann, so geht die Usnarsäure in Lösung, während

die Alectorsäure in Form ihres Kaliumsalzes, das in Kaliumbicarbonat unlöslich ist, zur Abscheidung gelangt. Es ist dann nur noch nöthig, die Usnarsäuse aus der Lösung, und die Alectorsäure aus dem Ungelösten durch Salzsäure abzuscheiden und die betreffende Säure durch viel Aether auszuschütteln, um sie für sich zu erhalten. Indess muss die Abscheidung der Usnarsäure aus der kalischen Lösung möglichst rasch vorgenommen werden, da sich anderen Falls diese Lösung bald dunkel färbt und dann kaum die Gewinnung von reiner Usnarsäure gestatten würde.

Bezüglich der Alectorsäure siehe unter *Alectoria jubata.*

Usnea barbata (L.) *var. florida* (Hoffm.)

wurde an demselben Orte, wie die vorige Flechte, gesammelt und ergab einen Gehalt an d-Usninsäure, Usnarsäure und Alectorsäure. Ob in dieser Flechte noch andere krystallisirbaren Stoffe vorhanden waren, konnte wegen der geringen Menge an Material nicht ermittelt werden.

Alectoria jubata (L.) Ach. *var. implexa* (Hoffm.)
= *Bryopogon jubatum* (L.) Link *var. implexum* (Hoffm.).

Diese Flechte, vom Mendelpass stammend, wurde schon von Zopf[1]) untersucht und darin als einziger Bestandtheil angeblich Salazinsäure gefunden. Ich habe fragliche Flechte in einer Menge von über 2 Kgrm. bei Todtmoos in einer Höhe von 800—1000 Met. sammeln lassen und ergab die Untersuchung derselben, ebenso wie die einer kleinen Probe der Flechte vom Mendelpass, welche ich Hrn. Dr. Arnold verdanke, keine Salazinsäure, dagegen eine neue Säure, welche ich Alectorsäure nenne.

Aus der Aetherlösung schied sich bei fraglicher Extraction eine bedeutende Menge Alectorsäure ab und konnte eine weitere Menge derselben durch Waschen der ätherischen Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung als schwerlösliches Kaliumsalz erhalten werden. In der nunmehrigen entsäuerten Aetherlösung befand sich nur noch etwas Wachssubstanz und grüner Farbstoff, welche bei der Destillation des Aethers zurückblieben

[1]) Ann. Chem. 297, 295.

und nicht weiter untersucht wurden. Aus dem vorgenannten Kaliumsalze wurde die Säure mittelst Salzsäure und Aether abgeschieden und dann die Gesammtmenge der Alectorsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt. Jedoch ist diese Manipulation wegen der geringen Löslichkeit der Säure in kochendem Eisessig eine recht mühsame. Die Alectorsäure wird in dieser Art in kleinen weissen Nadeln erhalten, welche sich in heissem Eisessig, Alkohol oder Aether sehr schwer lösen, nicht in Chloroform, Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunroth. Die Alectorsäure schmilzt bei 186° unter lebhaftem Schäumen; sie entwickelt, mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. gekocht, kein Jodalkyl und giebt beim halbstündigen Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ein farbloses Harz, welches aus der Lösung durch Wasser fällbar ist und in heissem Wasser schmilzt. Wird die Säure mit concentrirter Schwefelsäure betupft, so färbt sie sich gelb und löst sich mit gelber Farbe in einem Ueberschusse von Schwefelsäure; wird diese Lösung in die 20fache Menge kalten Wassers eingetragen, so fällt die unveränderte Säure in weissen Flocken nieder. Die Alectorsäure besitzt einen kaum bemerkbaren bitteren Geschmack, wodurch sie sich wesentlich von der Protocetrarsäure und Usnarsäure unterscheidet.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{24}O_{15}$. Es gaben 0,2273 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, 0,4675 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.

0,2142 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, 0,4415 Grm. CO_2 und 0,0765 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	56,00	56,09	56,21 %
H	4,00	4,08	3,97 „ .

Die Alectorsäure löst sich in überschüssiger verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe, welche Farbe rasch dunkler und schliesslich dunkelrothbraun wird. Säuren scheiden dann hieraus braune Flocken ab. Wird die Säure mit der 4fachen Menge Barythydrat und der erforderlichen Menge Wasser gekocht, so färbt sich diese Lösung selbst bei Luftabschluss dunkelroth und enthält eine Säure, welche in kleinen weissen Nadeln krystallisirt, die über 200°, etwa bei 220°, unter Schäumen schmelzen und sich in Aether wesentlich leichter lösen als die

Alectorsäure. Auch in Alkohol löst sich diese Säure erheblich leichter und giebt diese Lösung mit wenig Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. In Ammoniak löst sich die Alectorsäure sofort mit gelber Farbe und wird diese Lösung bald dunkelbraun.

Obgleich nun die Alectorsäure mit Kalilauge, wenn diese nicht im Ueberschuss angewandt wird, ein im kalten Wasser ziemlich schwer lösliches Salz bildet, das in wässriger Kaliumbicarbonat- oder Kaliummonocarbonatlösung unlöslich ist, so eignet sich dasselbe doch nicht zur näheren Untersuchung, insofern als sich dasselbe an der Luft bald braun färbt. Wird die Ammoniaklösung mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht zwar sofort ein wenig gefärbter, amorpher, flockiger Niederschlag, allein derselbe färbt sich an der Luft ebenfalls bald dunkel. Das Barytsalz wird indess farblos erhalten, wenn die fein zerriebene Säure mit Barytwasser behandelt und das entstandene flockige Barytsalz mit ausgekochtem, kaltem Wasser ausgewaschen wird. Gleichwohl färbt sich das Salz in feuchter Form an der Luft fleischfarben.

0,405 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen u. s. w. 0,1295 Grm. SO_4Ba. Daraus folgt für das Barytsalz die Formel $C_{28}H_{22}O_{15}Ba$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	18,60	18,50 %.

Die Alectorsäure ist somit zweibasisch.

Evernia divaricata (L.) Ach.

In dieser *Evernia* fand ich früher[1]) nur Divaricatsäure, während Zopf[2]) angiebt, dass er neben dieser Säure noch Usninsäure gefunden habe. Bei Wiederholung dieser Untersuchung, wozu das Material bei Todtmoos gesammelt wurde, konnte in Uebereinstimmung mit meiner früheren Beobachtung nur Divaricatsäure gefunden werden.

Zopf[3]) erwähnt, dass er die Divaricatsäure, und zwar neben Usninsäure, auch in *Evernia thamnodes* gefunden habe, welche Flechte Körber als Varietät der *Evernia prunastri*

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 245.
[2]) Ann. Chem. 297, 303. [3]) Das. 297, 297; 300, 352.

anführe. Ich war lange im Unklaren darüber, was wohl unter diesem Namen verstanden werde, da Sydow eine derartige Varietät der *Evernia prunastri* nicht erwähnt. Das Räthsel hat sich aber in der Weise gelöst, als Sydow diese Flechte als eine Varietät der *Evernia divaricata*, als *var. arenaria* (Retz.) aufführt. Thatsächlich ist diese Flechte nichts anderes, als *Evernia divaricata*, welche durch ihren Standort eine sehr geringe Veränderung in ihrem Aeusseren angenommen hat, in ihrem Wesen aber gleich geblieben ist, wie sich aus deren Gehalt an Divaricatsäure ergiebt. Ob dieselbe aber auch nebenbei etwas Usninsäure enthält oder frei davon ist, dürfte durch erneute sorgfältige Untersuchung des Gegenstandes entschieden werden.

Ramalina cuspidata Nyl.

wurde von meinem Sohne auf der Pointe du Ratz (Dép. Finistère) gesammelt und von Hrn. Dr. Arnold näher bestimmt. Die ätherische Lösung, welche bei der Extraction dieser Flechte resultirte, hatte nichts abgeschieden, sie gab aber an die wässrige Lösung von Kaliumbicarbonat reichliche Mengen einer Säure ab, deren Kaliumsalz sich alsbald krystallinisch abschied. Die hiervon getrennte Aetherlösung hinterliess nun bei ihrer Destillation einen geringen Rückstand, der aus grünem harzigen Farbstoff und etwas Wachssubstanz bestand.

Die aus dem erwähnten Kaliumsalz mittelst Salzsäure und Aether abgeschiedene Säure wurde in heissem Aceton gelöst und dazu lauwarmes Wasser bis zur beginnenden Krystallisation gebracht. Es schied sich dann die Säure in kleinen weissen Nadeln ab, welche sich leicht in Aether, Aceton und Alkohol lösen und bei 218° schmelzen. Die alkoholische Lösung, welche sauer reagirt, färbt sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett, nicht dagegen mit Chlorkalklösung. Diese Säure ist daher neu und nenne ich dieselbe **Cuspidatsäure.**

Bei der Analyse der lufttrocknen Säure wurde erhalten:

0,186 Grm. gaben bei 100° 0,0097 Grm. H_2O.

0,1373 Grm. gaben bei 100° 0,0063 Grm. H_2O.

Ferner gab die bei 100° getrocknete Säure von 0,1763 Grm. 0,332 Grm. CO_2 und 0,0845 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich die Formel $C_{16}H_{20}O_{10}$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,61	51,43 %
H	5,37	5,32 „ .

Für die krystallwasserhaltige Substanz würde sich denn die Formel $C_{16}H_{20}O_{10} + H_2O$ ergeben:

	Berechnet:	Gefunden:	
H_2O	4,61	5,21	4,59 %.

Uebrigens gebe ich die Formel $C_{16}H_{20}O_{10}$ nur mit Vorbehalt, da keine Controlle derselben vorgenommen, noch sonstige Anhaltspunkte für die Richtigkeit derselben vorerst ermittelt werden konnten.

Thamnolia vermicularis (Sw.).

Kurz nach der früheren Mittheilung[1]) über diese Flechte erhielt ich eine grössere Menge davon, die ebenfalls auf dem Caralljoch (Vorarlberg) gesammelt worden war und welche nun das weitere Studium der Thamnolsäure gestattete.

Die Darstellung dieser Säure geschah wieder mittelst Aether und wurde die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig rein erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure wurde jetzt um ein Geringes höher, nämlich bei 213°, gefunden, bei welcher Temperatur zugleich heftiges Schäumen eintritt.

0,137 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2775 Grm. CO_2 und 0,057 Grm. H_2O.

0,220 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4425 Grm. CO_2 und 0,084 Grm. H_2O.

0,2117 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4275 Grm. CO_2 und 0,0795 Grm. H_2O.

0,2365 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel's Verfahren 0,127 Grm. AgJ.

Daraus folgt für die Thamnolsäure die Formel $C_{20}H_{18}O_{11} = C_{19}H_{15}O_{10}\cdot OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:			
O	55,29	55,04	54,85	55,07	—
H	4,14	4,61	4,24	4,17	—
OCH_3	7,14	—	—	—	7,08 %.

Die Thamnolsäure schmeckt anfänglich kaum merklich bitter, eher etwas kratzend, zusammenziehend, später schwach

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 465.

süsslich. Ihre Auflösung in Ammoniak ist tiefgelb gefärbt und giebt auf Zusatz von Chlorbaryum erst nach einigen Minuten einen flockigen gelben Niederschlag, dagegen mit Silbersalpeter keine Fällung, wohl aber nach Kurzem Metallabscheidung.

Wird die Thamnolsäure mit der vierfachen Menge Barythydrat und der erforderlichen Menge Wasser gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, während sich in Lösung Thamnolinsäure gelöst befindet.

Hierbei wurde, indem man das Baryumcarbonat in Sulfat verwandelte, aus 0,318 Grm. Säure 0,2538 Grm. SO_4Ba und aus 0,497 Grm. Säure 0,3792 Grm. SO_4Ba erhalten. Es entspricht dies 3 Mol. CO_2, nämlich 30,1 % und 29,0 % CO_2 gegen berechnete 30,4 %.

Die aus der basischen Lösung durch Salzsäure und Aether abgeschiedene Thamnolinsäure wird bei der Aetherdestillation in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche leicht durch Umlösen aus heissem Alkohol gereinigt werden können. Die Thamnolinsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, reagirt in akoholischer Lösung sauer und giebt darin mit wenig Eisenchlorid purpurne Färbung, dagegen keine Farbreaction mit Chlorkalklösung; sie löst sich auch in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in langen farblosen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 163°. Die Thamnolinsäure krystallisirt wasserfrei.

0,0726 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1522 Grm. CO_2 und 0,0383 Grm. H_2O. Daraus folgt für diese Substanz die Formel $C_{16}H_{20}O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,48	57,44 %
H	5,98	5,86 „.

Die Zersetzung der Thamnolinsäure durch Barytwasser erfolgt hiernach nach der Gleichung

$$C_{20}H_{18}O_{11} + 3H_2O = C_{16}H_{20}O_7 + CH_4O + 3CO_2,$$

und könnte diese Säure

$$C_{16}H_{13}O_5\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases}$$

sein. Indess sind noch weitere Versuche nöthig, um diesen Punkt aufzuklären. Es mag deshalb noch angeführt werden, dass die alkoholische Mutterlauge, aus welcher die Thamnolin-

säure krystallisirt war, beim Verdunsten ausser wenigen Krystallen von dieser Säure noch eine schmierige Masse gab, welche einen starken Geruch nach Carbolsäure besass. Diese Masse färbte sich beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure erst grün, dann intensiv gelb, jedoch schied sich daraus weder Pikrinsäure aus, noch gelang es, pikrinsaures Kalium daraus darzustellen. Diese Substanz dürfte als ein Zersetzungsprodukt der Thamnolinsäure aufzufassen sein.

Stereocaulon coralloides Fr.

In der Korallenflechte wurde von Zopf[1]) Atranorin und angeblich Psoromsäure, d. i. Parellsäure, gefunden. Da ich bei Todtmoos diese Flechte antraf, so glaubte ich, diese Gelegenheit nicht unbenutzt vorübergehen zu lassen, um jene Untersuchung, die mir zu Zweifeln Veranlassung gab, zu controlliren.

Bei dieser Untersuchung wurden nun die Fractionen A, B und C erhalten. Davon bestand die Fraction A ganz aus Atranorin, die Fraction C im wesentlichen aus dieser Substanz, die in dieser Fraction noch von grünem Harz und von Wachssubstanz begleitet war, von welcher sie leicht durch Erwärmen mit Alkohol getrennt werden konnte, wobei das Atranorin nahezu ungelöst blieb.

Der Schmelzpunkt des Atranorins wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren dieser Substanz aus heissem Eisessig zu 187° gefunden.

Die Fraction B würde, wenn in dieser Flechte wirklich Parellsäure vorkäme, wie Zopf gefunden haben will, diese Säure enthalten müssen. Die basische Lösung, welche beim Waschen der betreffenden Aetherlösung mit Kaliumbicarbonat erhalten wurde, wurde nun mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess alsdann bei seiner Destillation nur einen geringen krystallinischen Rückstand, welcher durch wenig Aether in einen darin leicht löslichen Antheil, einer Säure, zerlegt werden konnte, welcher anscheinend aus der Stereocaulsäure von Zopf (s. unter *Parmelia saxatilis var. panniformis*) bestand und einem darin schwer löslöslichen Antheil. Der erstere Antheil war leider zu gering,

[1]) Ann. Chem. 288, 58.

um näher geprüft werden zu können. Der schwer lösliche, bedeutendere Antheil der Fraction B löste sich ziemlich leicht in heissem Eisessig und krystallisirte daraus beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln, ebenso aus heissem Alkohol und heissem Aceton oder Benzol. Die alkoholische Lösung reagirte deutlich sauer und gab mit wenig Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, mit Chlorkalk dagegen keine Färbung. Die Säure schmeckte ferner deutlich bitter, hinterher etwas kratzend. Bei 250° färbte sie sich dunkel und bei 260° ganz schwarz, ohne indess geschmolzen zu sein. In kohlensauren Alkalien löst sie sich mit gelblicher Farbe, jedoch werden diese Lösungen bald dunkler. Wird die Säure mit concentrirter Schwefelsäure betupft, so färbt sie sich gelb und löst sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure; wird diese Lösung in die 20fache Menge kalten Wassers eingetragen, so scheiden sich gelbe Flocken ab, während die Lösung gelb gefärbt bleibt.

Hiernach ist diese Säure keine Parellsäure, allein sie stimmt auch mit keiner der hier in Betracht kommenden Flechtensäuren überein; am meisten nähert sie sich der Usnarsäure in der einen Beziehung, der Salazinsäure wieder in einer anderen Beziehung; es wird daher der Zukunft überlassen werden müssen, ob hier eine neue Säure oder vielleicht eine schon bekannte Säure vorliegt, gemengt mit einer anderen Substanz, welche deren Natur verdeckt. Diese Säure hatte offenbar auch Zopf unter den Händen und hielt sie irrthümlich für Parellsäure.

Ich möchte hier noch beifügen, dass die *Stereocaulon coralloides*, im Monat August gesammelt, weit mehr Säure, die also der Aetherlösung durch Kaliumbicarbonatlösung entzogen werden konnte, enthielt als die im December gesammelte Flechte; letztere enthielt davon nur Spuren.[1])

Stereocaulon alpinum, Laurer.

Diese Flechte wurde schon von Zopf untersucht, der darin Atranorin und angeblich eine neue Säure fand, die er

[1]) In den Ann. Chem. 288, 60—62, 295, 233, giebt Zopf an, dass er auch aus *Stereocaulon vesuvianum* und *St. denudatum var. α-genuinum*, sowie *var. pulvinatum*, ganz bestimmt Psoromsäure (d. i. Parellsäure)

Stereocaulsäure nennt. Zopf[1]) erhielt diese Flechte zum Theil von Hrn. Dr. Arnold, von dem ich auch das zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Material erhielt, so dass ich diese neue Säure näher ansehen konnte. Dabei ergab sich, dass diese Säure die von mir vor etwa 25 Jahren aufgefundene Usnetinsäure war. Ich komme auf diese Säure unter *Parmelia saxatilis var. panniformis* ausführlich zurück.

Meine Untersuchung dieser Flechte ergab einen Gehalt derselben von Atranorin und Usnetinsäure (Stereocaulsäure von Zopf), und wurde erstere Substanz in Fraction A und C erhalten, letztere in Fraction B, die nur aus Usnetinsäure bestand, also frei war von der in Aether schwer löslichen Säure, der wir bei der vorigen Flechte begegneten, noch von der, welche in der folgenden Flechte angetroffen wird.

Stereocaulon salazinum, Bory.

Von dem Reisenden Rodriguez wurde bei Salazie auf der Insel Bourbon ein *Stereocaulon* gesammelt, das den Namen *Stereocaulon salazinum* erhielt. Zopf[2]) erhielt durch Hrn. Dr. Arnold von Hrn. Abbé A. Hue diese Flechte in der Gesammtmenge von 22 Grm., und da derselbe in Stereocaulonarten bis dahin stets Atranorin gefunden hatte, so untersuchte er auch diese Flechte in dieser Richtung, konnte aber keine Spur Atranorin auffinden, und ebenso wenig seine Psoromsäure, dagegen eine neue Säure, die Zopf Salazinsäure nannte. Hrn. Abbé A. Hue verdanke ich nun den Rest der originalen Flechte, welcher 8,5 Grm. betrug. Diese Flechte wurde mit Aether extrahirt, wobei sich nur kleine Mengen einer Säure abschieden, von welcher noch erheblich im Aether gelöst war und demselben durch Kaliumbicarbonat

---

erhalten habe, die in allen ihren Eigenschaften vollkommen mit der Psoromsäure von Spica übereinstimme. Nach den von mir bei *Stereocaulon coralloïdes* gemachten Beobachtungen halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass auch hier eine von der Parellsäure, wenn der ältere Name für diese Säure gebraucht wird, verschiedene Säure vorliegt. Das Gleiche dürfte der Fall sein bei *Stereocaulon incrustatum*, deren Säure übrigens Zopf nur vermuthungsweise für Parellsäure anspricht.

[1]) Ann. Chem. 288, 56; 295, 228.

[2]) Das. 295, 230.

entzogen werden konnte. Die entsäuerte Aetherlösung hinterliess dann bei der Destillation eine reichliche Menge Atranorin, die sogar verhältnissmässig grösser war, als bei den vorher genannten Stereocaulonarten. Es erweist sich daher die bezügliche Angabe von Zopf als irrthümlich.

Dagegen erwies sich die zweite Angabe Zopf's betreffend die Eigenthümlichkeit der Säure als richtig, und habe ich gegen die Benennung Salazinsäure derselben nichts einzuwenden, obwohl diese Säure weit vortheilhafter aus einer einheimischen Flechte dargestellt werden kann, wie ich weiter unten zeigen werde, und nahe gelegt wäre, diese Säure nach dieser Flechte zu benennen.

Die Salazinsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in sphärischen weissen Krystallaggregaten, die bei 260°—262° tiefschwarz werden, ohne zu schmelzen. Dieselbe schmeckt schwach kratzend, nicht bitter, wodurch sie sofort von einer grösseren Anzahl ähnlicher Flechtensäuren unterschieden werden kann. Ferner färbt sie sich, mit Kalilauge betupft, ziegelroth, und löst sich mit gelber Farbe in verdünnter Kalilauge, jedoch färbt sich diese Lösung bald dunkel und scheidet rothe Krystalle eines Kaliumsalzes aus, dessen Säure ein Zersetzungsprodukt der Salazinsäure ist. Anscheinend entsteht das gleiche Zersetzungsprodukt beim Auflösen der Salazinsäure in concentrirter Schwefelsäure. Auf die Beziehungen dieser rothen Säure zu der farblosen Salazinsäure werde ich in der folgenden (sechsten) Mittheilung zurückkommen.

Cladonia Floerkeana Fr.

In dieser Flechte wurde früher[1]) von mir ein Gehalt an Coccellsäure nachgewiesen. Um die Kenntniss dieser Säure zu fördern, habe ich diese Flechte, von welcher bei Todtmoos gegen 300 Grm. gesammelt werden konnten, von Neuem in Untersuchung genommen. Die bei der Extraction erzielte Aetherlösung gab eine unbedeutende Fraction A, dagegen die Fraction B in bedeutender Menge, während die Fraction C nur gering war und hauptsächlich aus Wachssubstanz bestand.

Die Waschflüssigkeit, welche also die Fraction B lieferte,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 471.

schied erhebliche Mengen eines Kaliumsalzes aus, welches aus coccellsaurem Kalium bestand, das abfiltrirt wurde. In der Mutterlauge hiervon war neben kleinen Mengen von Coccellsäure noch eine andere Säure enthalten, welche sich von jener durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether unterschied. Dieselbe wurde getrennt und erwies sich identisch mit der Säure, aus welcher die Fraction A bestand. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt und ergab bei der Vergleichung mit Thamnolsäure die Identität derselben. Der Gehalt dieser Flechte an Thamnolsäure ist übrigens sehr gering, und daraus erklärt es sich auch, dass sich diese Säure früher, als nur etwa der zehnte Theil Flechte gegen jetzt, in Untersuchung genommen wurde, der Beobachtung entzog.

Die zweite Säure dieser Flechte ist, wie angeführt, die Coccellsäure, von welcher diese Flechte eine erhebliche Menge enthält. Diese Säure wurde dem Zeisel'schen Process unterworfen und von

0,282 Grm. bei 100° getrockneter Säure 0,1555 Grm. AgJ erhalten. Würde sich nun aus 1 Mol. Coccellsäure $C_{20}H_{22}O_7$ 1 Mol. CH_3J entwickelt haben, so würden sich 8,28% OCH_3 berechnen, während 7,27% gefunden wurden. Diese Differenz ist indess bedeutungslos; eine ähnliche wurde früher auch bei der damit verwandten Rhizonsäure beobachtet.

Es wurde früher[1]) darauf hingewiesen, dass die Coccellsäure bei der Behandlung mit Barythydrat in der ersten Phase der Zersetzung eine Säure, die Coccellinsäure, liefern möchte:

$$C_{20}H_{22}O_7 + H_2O = 2C_{10}H_{12}O_4.$$

Die Behandlung der Coccellsäure mit Jodwasserstoffsäure hat aber ergeben, dass diese beiden Mol. Säure nicht gleichwerthig sind, sondern dass dies eine Rhizoninsäure, das andere Coccellinsäure ist:

$$C_{20}H_{22}O_7 + H_2O = \underset{\text{Rhizonin-säure}}{C_{10}H_{12}O_4} + \underset{\text{Coccellin-säure.}}{C_{10}H_{12}O_4}$$

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird nun die Rhizoninsäure in Betorcinol, Kohlensäure und Jodmethyl zersetzt:

$$C_{10}H_{12}O_4 + HJ = CH_3J + C_8H_{10}O_2 + CO_2,$$

[1]) Ann. Chem. 284, 176.

während die Coccellinsäure intact bleibt. Wird die Reactionsmasse mit Aether behandelt, so gehen Betorcinol und Coccellinsäure in Mengen in Lösung, welche der obigen Gleichung gut entsprechen. Die Aetherlösung wird zunächst durch etwas saures schwefligsaures Natrium von Jod befreit, und nachdem die Aetherlösung nochmals mit Wasser gewaschen wurde, durch Kaliumbicarbonatlösung entsäuert, während das Betorcinol in Lösung bleibt und bei der Destillation als rasch krystallisirender Rückstand zurückbleibt. Die aus wenig Wasser umkrystallisirte Substanz schmolz bei 162° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des Betorcinols.

Die Coccellinsäure ihrerseits befand sich in der Kaliumbicarbonatlösung und wurde daraus in üblicher Weise dargestellt. Dieselbe bildet schöne weisse Nadeln, welche bei 176°—177° schmelzen; sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, röthet in alkoholischer Lösung blaues Lackmuspapier und giebt mit wenig Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Ueber ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sie sich; es erscheint nun ein weisses, aus kleinen Nadeln bestehendes Sublimat, welches mit Eisenchlorid eine grünliche Färbung giebt und wahrscheinlich Mesorcin ist.

Cladonia fimbriata (L.) Fr. ε) *chordalis*, Ach.

wurde bei Todtmoos gesammelt. Die Aetherlösung schied nur eine sehr geringe Fraction A ab, dagegen wurde eine verhältnissmässig reichliche Fraction B erhalten, während die Fraction C wiederum sehr gering war und im Wesentlichen aus Wachssubstanz bestand.

Die Fraction B bestand nur aus einer Säure, welche nach dem Aufkochen mit wenig Eisessig vollkommen rein erhalten wurde und aus kleinen weissen Nadeln bestand, die sich sehr schwer in heissem Alkohol, noch schwieriger in kaltem Alkohol lösten und deren alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid sich purpurn färbte. Die Säure begann bei etwa 240° sich zu bräunen, färbte sich bei steigender Temperatur mehr und mehr und war bei 260°—265° ganz schwarz, ohne geschmolzen zu sein. Diese Säure schmeckt ferner sehr bitter und giebt überhaupt alle Reactionen der Protocetrarsäure, deren procentische Zusammensetzung sie auch besitzt.

0,0701 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,149 Grm. CO_2 und 0,0258 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{22}O_{15}$:	Gefunden:
C	57,87	57,96 %
H	3,75	4,04 „

Die fragliche Säure ist also nichts anderes als Protocetrarsäure. Auch die Fraction A bestand nur aus dieser Säure.

Cladonia uncinata (Hoffm.).

Für diese Flechte wollte W. Knop[1]) einen reichlichen Gehalt an Usninsäure gefunden haben. Es scheint aber, dass dieser Forscher eine andere Flechte unter diesem Namen untersuchte, wenigstens gab eine kleine Probe von dieser Flechte, welche ich bei Todtmoos sammelte, auch nicht die geringste Spur Usninsäure.

Die Aetherlösung schied eine ansehnliche Menge einer Säure (A) ab und enthielt noch etwas davon, welche in die Fraction B überging, während die Fraction C, welche bei der Destillation der entsäuerten Aetherlösung erhalten wurde und die sehr gering war, ausser Wachssubstanz noch etwas grünes Harz enthielt.

Die aus der Fraction B erhaltene Säure wurde mit wenig kaltem Alkohol abgespült, um eine bräunliche, in Alkohol leicht lösliche Säure zu beseitigen, die nur in sehr geringer Menge vorhanden war, dann das Ungelöste mit der Fraction A vereinigt und die Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Diese Säure erwies sich als neu und soll Uncinatsäure bezeichnet werden. Dieselbe bildet ein blendend weisses Krystallpulver, das unter dem Mikroskop lang gestreckte vierseitige Doppelpyramiden erkennen lässt. Die Uncinatsäure schmilzt bei 212° unter Schäumen und löst sich sehr schwer in Aether, Chloroform, Eisessig und kaltem Alkohol, reichlicher in heissem Alkohol. Die letztere Lösung röthet blaues Lackmuspapier und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurn. In Ammoniak und verdünnter Kalilauge löst sich die Säure farblos und färben sich diese Lösungen

[1]) Ann. Chem. 49, 124.

beim mehrstündigen Stehen schwach röthlich. Wird die Säure mit concentrirter Schwefelsäure betupft, so färbt sie sich gelb und löst sich mit gelblicher Farbe auf Zusatz weiterer Mengen von concentrirter Schwefelsäure; wird diese Lösung in die 20fache Menge kaltes Wasser eingetragen, so scheiden sich weisse Flocken der anscheinend unveränderten Säure ab. Die Uncinatsäure schmeckt kratzend, nicht bitter, enthält kein Krystallwasser und scheidet sich ihr Kaliumsalz in weissen, kleinen Nadeln ab, schwer löslich in Kaliumbicarbonatlösung. Ihr Ammoniumsalz bildet ebenfalls kleine, weisse Nadeln, deren wässerige Lösung mit Chlorbaryum einen weissen, amorphen Niederschlag giebt.

0,0546 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1233 Grm. CO_2 und 0,0305 Grm. H_2O.

Hieraus leite ich für diese Säure die Formel $C_{23}H_{28}O_9$ ab, wonach sie homolog zu der Squamatsäure (s. folg. Art.) ist.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,60	61,58 %
H	6,25	6,20 „.

Trotz dieser Uebereinstimmung gebe ich diese Formel nur mit Vorbehalt, weil zur Sicherstellung derselben jede Molekulargewichtsbestimmung fehlt. Vielleicht ist es mir später möglich, diese Bestimmung nachzuholen.

Cladonia squamosa (Hoffm.) *α*) *ventricosa* (Schaer.).

Diese Flechte wurde zwischen Calmbach und dem Kleinenzhof, am linken Ufer der kleinen Enz, Schwarzwald, gesammelt. Die betreffende Aetherlösung gab nur eine geringe Abscheidung A, dagegen war die Fraction B bedeutend, die Fraction C aber gering. Letztere Fraction bestand aus grünem Harz und wachsartiger Substanz. Die aus der Fraction B erhaltene Säure, welche mit Alkohol zur Entfernung von kleinen Mengen färbender Substanz abgespült wurde, erwies sich mit der Fraction A identisch und wurde mit dieser aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich diese neue Säure, welche ich Squamatsäure nenne, krystallinisch ab, die unter dem Mikroskop aus kurzen, vierseitigen, fast würfelförmigen Prismen bestand.

Die Squamatsäure schmilzt bei 215° unter lebhaftem Schäumen, schmeckt schwach bitter und löst sich sehr schwer in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, etwas leichter in Eisessig und enthält kein Krystallwasser.

0,1565 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3345 Grm. CO_2 und 0,0695 Grm. H_2O.

0,2325 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Verfahren 0,1558 Grm. AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,16	58,29 %
H	5,10	4,93 „
OCH_3	7,90	7,93 „.

Die Squamatsäure wird bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure vollständig zersetzt. Sie reagirt in alkoholischer Lösung deutlich sauer und färbt sich diese Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurn. In verdünnter Kalilauge löst sich die Squamatsäure beim schwachen Erwärmen farblos auf und wird diese Lösung allmählich gelblich, dann röthlich; Ammoniak löst die Säure farblos, allein diese Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur bald blutroth. Concentrirte Schwefelsäure färbt und löst die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, löst sie aber beim Erwärmen mit gelblicher Farbe.

Parmelia tiliacea (Hoffm.) = *Imbricaria tiliacea* Körber.

Diese Flechte wurde früher von Zopf[1]) untersucht, welcher darin eine neue Säure, die Parmeliasäure, gefunden haben wollte. Meine Vermuthung, dass diese Säure nichts weiter als die längst bekannte Lecanorsäure sei, fand durch Wiederholung dieser Untersuchung ihre Bestätigung.[2]) Damit wurde von mir das Vorkommen von Lecanorsäure in dieser Flechte zuerst nachgewiesen, keineswegs von Zopf. Bei meiner Untersuchung wurde von einer Absonderung der Flechte mit rauhem Thallus, die von Acharius für eine besondere Art erklärt und als *Parm. scortea* bezeichnet wurde, abgesehen, weil ich bei genauen Beobachtungen in der Natur zu der

[1]) Ann. Chem. 295, 278.
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 472.

Ueberzeugung gelangte, dass die rauhe, corallinische Beschaffenheit des Thallus dieser Flechte nur durch ungünstige Vegetationsverhältnisse bedingt werde. Auch Körber, der doch als lichenologische Autorität bekannt ist, erkennt diese Form als Varietät der *Parm. tiliacea* nicht an.

Inzwischen theilte Zopf eine Untersuchung über *Parmelia scortea* mit, indem er gleichzeitig anführt, dass er früher nicht die *Parmelia tiliacea*, sondern die *Parmelia scortea*, oder, wie er sich später ausdrückt, *Parm. tiliacea var. scortea* untersucht habe. Nachdem früher Zopf auf den grossen Werth hingewiesen hat, den die richtige Bezeichnung der Flechten in der Litteratur habe, wird diese Erklärung Jedem, welcher der Lichenenkenntniss fern steht, befremden müssen. In Wirklichkeit dürfte der Zweck jener Erklärung auch nur der sein, die Meinung zu veranlassen, dass Zopf die Lecanorsäure in der fraglichen Flechte entdeckt habe, während in Wirklichkeit ich diese Säure in dieser Flechte zuerst nachwies und folglich auch entdeckte.[1])

Parmelia fuliginosa Nylander.

Die Untersuchung dieser Flechte ergab mir einen Gehalt derselben an Lecanorsäure.[2]) Zopf[3]) untersuchte diese Flechte von Neuem, fand in derselben ebenfalls Lecanorsäure, erwähnt aber nicht, dass vor ihm diese Säure in dieser Flechte schon nachgewiesen wurde.

---

[1]) Ann. Chem. **300**, 319. Zopf sucht freilich seinen Irrthum damit zu entschuldigen, dass ich den Schmelzpunkt der Lecanorsäure vordem zu 154° angegeben hätte. So sehr ich auch diese frühere Angabe bedaure, so würde diese Angabe doch kein Grund sein, eine Säure, die alle Eigenschaften der Lecanorsäure besitzt und im Schmelzpunkte nur um ca. 10 Grade differirt, ohne weiteres für eine neue Säure zu erklären, zumal als Zopf aus eigener Erfahrung wissen sollte, dass seine Schmelzpunktsangaben nicht selten bis ca. 10° höher lauten als wie die von Anderen, und er selbst seine Angaben bei späterer Untersuchung häufig nicht richtig findet. Im vorliegenden Falle war aber Zopf's Beobachtung richtig, und es wäre an ihm gewesen, da meine Berichtigung noch ausstand, meine frühere Angabe richtig zu stellen.

[2]) Dies. Journ. [2] **57**, 473.

[3]) Ann. Chem. **306**, 316.

Fragliche Flechte wächst sowohl auf Bäumen wie auf Steinen, und scheint letzteres Substrat direct oder indirect, indem sich eine humöse Unterlage bildete, zu bedingen, dass solche Flechte dann in der Markschicht auch Harz enthält und nun in Folge dessen sich mit Alkalien rostfarben färbt. Ein Grund, diese Flechte sodann wegen dieses Harzgehaltes bezw. wegen fraglicher Färbung als eine besondere Varietät der *Parmelia fuliginosa* zu bezeichnen, liegt meines Erachtens nicht vor. Auch die Behauptung Zopf's, dass fragliches Harz in Beziehung zu dem Lecanorsäuregehalt der Flechte stehe, trifft nicht zu, da einestheils die auf Bäumen gewachsene Flechte, trotz ihres Gehaltes an Lecanorsäure, dieses Harz nicht enthält, und andererseits reine Lecanorsäure in alkoholischer Lösung überhaupt kein Harz bildet. Wenn daher Zopf sagt, dieses Harz könne aus der Lecanorsäure entstehen, „da die Lösung der neuen Säure in stark wässrigem Alkohol an der Luft allmählich ebenfalls einen röthlichen Ton annimmt," so ist diese Behauptung eine durchaus irrige.

Früher wurde die fragliche Flechte als eine Varietät der *Parmelia olivacea* angesehen; in wie weit diese Auffassung berechtigt erscheint, werde ich in der folgenden Mittheilung zeigen.

Parmelia sorediata (Ach.) Th. Fr.

wurde von mir bei Todtmoos auf Felsen gesammelt. Die bei der Extraction dieser Flechte erhaltene ätherische Lösung hatte nichts abgeschieden, sie gab aber an Kaliumbicarbonatlösung eine Säure ab und enthielt dann nur sehr geringe Mengen einer in kleinen Körnchen sich abscheidenden farblosen Substanz, jedoch kein Atranorin.

Die durch Kaliumbicarbonat abgeschiedene Säure erwies sich als identisch mit Lecanorsäure. Der Gehalt dieser Flechte an Lecanorsäure ist zwar gering, allein derselbe reicht doch hin, um die Rothfärbung zu bedingen, welche der Querschnitt des Thallus dieser Flechte beim vorsichtigen Betupfen mit Chlorkalklösung annimmt.

Parmelia perlata (L.) Ach.

Früher schon habe ich darauf hingewiesen, dass diese Species von Nylander in mehrere Arten zerlegt worden sei, nämlich in die eigentliche *Parmelia perlata*, in *Parmelia cetraroïdes*, *Parmelia olivetorum* und *Parmelia perforata.*[1]) Aber noch andere Arten gehören hierher, so z. B. die *Parmelia excrescens* Arnold, *Parmelia Nilgherrensis* Nyl. und *Parmelia tinctorum* Despreaux. Von allen diesen Arten ist die Nylander'sche *Parmelia perlata* die Grundform, die als solche den Atranoringehalt aller dieser Flechten bedingt. Den Uebergang der einen Art in die andere kann man bisweilen recht gut auf javanischen Chinarinden beobachten, und es bilden sich nun Formen aus, die sich in ihrer Eigenart weiter vermehren. Um nun ein Urtheil darüber zu bekommen, wie diese Formen von lichenologischen Autoritäten aufgefasst würden, habe ich mehreren derselben fragliche Flechten vorgelegt, und acceptire ich gerne die Ansicht des Hrn. Dr. Arnold, dass die eine Flechte, die ich vorlegte, *Parmelia perforata* sei, die andere dagegen *Parmelia olivetorum.* Die javanische Parmelie, welche ich früher untersuchte, würde also in drei Arten zerfallen, nämlich in *Parmelia perlata* Nyl., *Parmelia perforata* Nyl. und *Parmelia olivetorum* Nyl., die ich hier noch kurz berühren möchte.

a) *Parmelia perlata* Nyl.

Diese javanische Flechte enthält wie die einheimische *Parmelia perlata* erhebliche Mengen Atranorin, daneben aber auch noch Spuren von Lecanorsäure. Ob die Spuren der letzteren Säure nur zufällig sind, vermag ich heute nicht zu sagen, werde aber darauf, wenn ich gutes Material erhalten sollte, später zurückkommen.

b) *Parmelia perforata* Nyl.

von javanischer Chinarinde, enthält neben Atranorin noch kleine Mengen Lecanorsäure, und zeigt die Eigenthümlichkeit, dass die Flechte, wenn sie mit sehr schwach alkalischem

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 409.

Wasser befeuchtet wird, bald rostfarben wird. Eine ähnliche Eigenschaft wurde von Zopf bei auf Granit gewachsener *Parmelia fuliginosa* beobachtet, der sie nun in Beziehung mit deren Gehalt an Lecanorsäure bringen wollte; allein im vorliegenden Falle ist diese Eigenschaft ganz sicher von der Anwesenheit einer anderen Substanz bedingt, die sich bisher der Gewinnung entzog.

Zopf[1]) untersuchte diese Flechte ebenfalls, welche von Laubholzbäumen bei Planegg in Oberbayern stammte, und fand darin neben wenig Atranorin (0,25 %) erhebliche Mengen (2,6 %) von Salazinsäure. Dieses Resultat differirt also ganz erheblich von dem meinigen. Sobald neues Material eingetroffen sein wird, werde ich diese Untersuchung wiederholen und hoffe, diese Differenz aufklären zu können.

c) *Parmelia olivetorum* Nyl.

Diese Flechte ergab ebenfalls einen Gehalt von Atranorin, und wie ich schon früher berichtete, bis zu 18,9 % Lecanorsäure.[2])

Auch diese Flechte wurde von Zopf[3]) untersucht, dessen Flechte mit der vorigen zusammen bei Planegg vorkam, also gerade so wie die beiden vorgenannten (und ich möchte noch die *Parmelia excrescens* beifügen) auf javanischen Chinarinden. Zopf fand nun in seiner Flechte Atranorin und Erythrinsäure; allein dessen Angaben passen, mit Ausnahme der Schmelzpunktsangabe, mindestens ebenso gut, wenn nicht besser, zu Lecanorsäure als zu Erythrinsäure, so dass ich glaube, dass dessen Flechte mit der meinigen *Parmelia olivetorum* bezüglich dieses Chromogens übereinstimmt. Dabei möchte ich die Bemerkung anfügen, dass die von Zopf beigebrachten Identitätsreactionen ungenügend sind und mindestens noch eine Reaction beizubringen wäre, nämlich die Reaction mit Alkohol, wobei die Erythrinsäure neben Orsellinsäureäthylester Pikroerythrin liefert, die Lecanorsäure dagegen kein Pikroerythrin.

---

[1]) Ann. Chem. 297, 277.
[2]) Dies. Journ. [2] 57, 411.
[3]) Ann. Chem. 297, 276.

Parmelia tinctorum Despreaux, Nyl.
= *Parmelia coralloïdes* Wainio.

Diese schöne Flechte, welche ich der Güte des Hrn. Abbé A. Hue verdanke, schliesst sich eng an die *Parmelia olivetorum* Nyl. an, und ist eigentlich eine kräftiger entwickelte *Parmelia olivetorum*. Ich habe sogar in der Collection von Hrn. Hue jüngere Exemplare angetroffen, die im Habitus vollkommen mit der anderen Flechte übereinstimmten. Im Allgemeinen ist aber diese Flechte bedeutend robuster als die javanische Flechte.

Diese Flechte derivirt nun, wie ich oben andeutete, ebenfalls von *Parmelia perlata* und enthält daher wie diese Atranorin, und daneben Lecanorsäure. Wird diese Flechte mit Aether extrahirt, so scheidet sich schon direct etwas Lecanorsäure aus; der bei weitem grösste Theil derselben bleibt aber im Aether gelöst und lässt sich demselben durch eine wässrige Lösung von Kaliumbicarbonat entziehen, wobei sich die Lecanorsäure in Form ihres Kaliumsalzes abscheidet. Die hiervon getrennte Aetherlösung giebt dann bei der Destillation den Gehalt an Atranorin als Rückstand, aus welchem sich leicht das Atranorin durch Krystallisation aus heissem Eisessig für sich darstellen lässt, dessen Schmelzpunkt zu 187°—188° gefunden wurde.

Von Interesse war die Bestimmung des Lecanorsäuregehaltes in dieser Flechte. Zu diesem Zwecke wurden 8,69 Grm. lufttrockne Flechte am Rückflusskühler mit 200 Ccm. Aether extrahirt und dann diese Lösung mit einer mässig concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt. Dabei scheidet sich der grösste Theil des entstandenen Lecanorats sofort, der Rest binnen wenigen Stunden ab. Der überstehende Aether wird dann abgegossen und, um sicher zu sein, dass auch alle Lecanorsäure aus ihm entfernt sei, nochmals mit einer kleinen Menge Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Dann wird der Aether abgegossen, das lecanorsaure Kalium gesammelt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, zwischen Fliesspapier an der Luft getrocknet und hierauf bei 120°. Aus dem bezeichneten Quantum Flechte wurden nun 2,276 Grm. wasserfreies Kaliumsalz = 2,028 Grm. Lecanorsäure, d. i. 23,58 % erhalten. Diese

Flechte übertrifft daher nicht nur die *Parmelia olivetorum* im Lecanorsäuregehalt um mehrere Procente, sondern überhaupt alle bezüglichen Flechten, die mir bis jetzt unter die Hand gekommen sind.

Parmelia saxatilis (L.).

Von dieser Flechte werden 4 Varietäten unterschieden, nämlich *Parmelia saxatilis var. retiruga* (DC), *Parmelia saxatilis var. sulcata* (Taylor), *Parmelia saxatilis var. omphalodes* (L.) und *Parmelia saxatills var. panniformis* (Ach.). Von diesen Varietäten wurden die folgenden zwei untersucht.

1. *Parmelia saxatilis var. sulcata.*

Diese Flechte wurde schon von Zopf[1]) untersucht, welcher angiebt, dass er darin Atranorin und seine „Stereocaulsäure" gefunden habe. Dieselbe war auf Sandsteinblöcken des Lilienstein und Pfaffenstein bei Königstein (Sachsen) gesammelt worden.

Die von mir untersuchte Flechte wurde auf Ahornbäumen bei Todtmoos, im südlichen Schwarzwald, gesammelt.

Die betreffende Aetherlösung schied bei dieser Extraction schon eine erhebliche Fraction A ab, die nach ihrem Aeusseren als in der Hauptsache aus Atranorin bestehend erkannt werden konnte. Die Aetherlösung wurde alsdann mit Kaliumbicarbonatlösung behandelt (B) und gab nun bei der Destillation eine ansehnliche Menge Atranorin, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 188° schmolz und aus seinem sonstigen Verhalten zu Reagentien leicht als solches erkannt werden konnte.

Die Abscheidung A wurde ihrerseits ebenfalls mit einer wässrigen Auflösung von Kaliumbicarbonat behandelt, welche unter Gelbfärbung kleine Mengen einer Säure aufnahm, dagegen das vorhandene Atranorin ungelöst liess, welches durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Benzol rein erhalten wurde. Die in die Kalilösung übergegangene Säure erwies sich als identisch mit der in B enthaltenen Säure, und wurden daher beide Lösungen mit einander vereinigt, mit Salzsäure

[1]) Ann. Chem. 295, 276.

übersättigt, mit Aether die gefällte Säure ausgeschüttelt und derselbe dann destillirt, wobei die Säure als Rückstand blieb. Dieser Rückstand bestand aus mikroskopisch kleinen Nadeln, die nach dem Abspülen mit kaltem Alkohol vollkommen rein waren. Diese Säure löst sich sehr schwer in heissem Eisessig und scheidet sich daraus wieder in kleinen Nadeln ab; sie löst sich auch schwer in heissem Alkohol, und diese Lösung giebt nun mit wenig Eisenchlorid eine purpurne Färbung. Der Geschmack der Säure ist äusserst bitter, hinterher etwas kratzend. Bei 240° färbt sich diese Säure schwach braun, bei 250° braun und bei 260°—265° ganz schwarz, ohne geschmolzen zu sein. Alle diese Eigenschaften deuteten auf Protocetrarsäure hin, und ergab die Vergleichung vollkommene Uebereinstimmung derselben.

Die sogenannte Stereocaulsäure habe ich in meinem Material nicht auffinden können. Zweifellos hängt dies damit zusammen, dass das Substrat bei der Zopf'schen Flechte ein anderes war, als im vorliegenden Falle.

2. *Parmelia saxatilis var. panniformis.*

Diese Flechte wurde bei Todtmoos gesammelt, wo sie, wie an anderen Orten im Schwarzwald, häufig vorkommt. Dieselbe wächst auf Stein und sind dort die Randsteine an den Strassen sowie Felsblöcke und Felswände oft mit grossen Exemplaren dieser Flechte bedeckt.

Die Aetherextraction dieser Flechte ergab eine röthliche Lösung, aus welcher sich allmählich eine Krystallisation A abschied. Die hiervon getrennte Lösung wurde mit wässriger Kaliumbicarbonatlösung entsäuert (B) und gab dann bei der Destillation einen Rückstand, aus welchem ohne besondere Schwierigkeit Atranorin abgeschieden werden konnte. Die Fraction A wurde nun zunächst mit Kaliumbicarbonatlösung behandelt, wobei eine Säure, die nur in kleiner Menge vorhanden war, sich löste, während das Atranorin ungelöst zurückblieb und als solches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig unschwer erkannt werden konnte. Die kalische Lösung wurde, da sie sich bald dunkel färbte, so rasch als thunlich mit Salzsäure übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und letzterer für sich abdestillirt, wobei ein Rückstand blieb, welcher

aus kleinen Nadeln bestand. Ebenso wurde Fraction B behandelt, jedoch gab der Rückstand nach der Destillation des Aethers bei der Behandlung mit lauwarmem Aceton reichliche Mengen einer Säure an dasselbe ab, während eine darin schwer lösliche Säure ungelöst zurückblieb. Diese Säure war mit der aus der Fraction A erhaltenen identisch und wurde mit dieser zusammen durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt. Diese Säure erwies sich als identisch mit Protocetrarsäure, deren Vorkommen wir schon in einer mit dieser Flechte verwandten kennen gelernt haben.

0,1857 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,3805 Grm. CO_2 und 0,062 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{22}O_{15}$:	Gefunden:
C	56,25	55,89 %
H	3,75	3,70 „ .

Usnetinsäure.

Diese von mir[1]) vor etwa 25 Jahren in der südamerikanischen *Usnea barbata* aufgefundene Säure findet sich nun in der vorliegenden Flechte in ansehnlicher Menge vor, geht bei deren Untersuchung in die Fraction B über, und von da, wenn die Säuren, wie oben angegeben, mit lauwarmem Aceton behandelt werden, in dieses über. Wird diese heisse Lösung mit heissem Wasser zunächst bis zur bleibenden Trübung vermischt, so scheiden sich beim Erkalten braune Flocken ab, nach deren Beseitigung die wieder erwärmte Lösung mit etwa dem gleichen Volumen heissen Wassers vermischt wird, worauf sich dann die Usnetinsäure in prächtigen Nadeln abscheidet, die nun durch nochmaliges Auflösen in heissem Aceton und Vermischen dieser Lösung mit heissem Wasser rein erhalten wird.

Für die Usnetinsäure hatte ich früher als einfachste Formel $C_9H_{10}O_3$ aufgestellt; die weitere Untersuchung dieser Säure ergab indess die Formel $C_{24}H_{26}O_8$, welche fast die gleiche procentische Zusammensetzung ergiebt wie die frühere Formel.

0,198 Grm. bei 120° getrockneter Säure gaben 0,4730 Grm. CO_2 und 0,107 Grm. H_2O.

0,213 Grm. bei 120° getrockneter Säure gaben nach Zeisel's Verfahren 0,102 Grm. AgJ.

---

[1]) Ber. 10, 1326.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_7.OCH_3$:	Gefunden:
C	65,18	65,40 %
H	5,88	6,00 „
OCH_3	7,00	6,32 „.

Zur Bestimmung der Basicität wurde die schwach alkoholische Lösung dieser Säure mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge neutralisirt, woraus zugleich sich das Molekulargewicht derselben zu 435 ergab, während sich nach obiger Formel $M = 442$ berechnet.

Den früher von mir angegebenen Eigenschaften dieser Säure habe ich nur noch berichtigend anzufügen, dass der Schmelzpunkt der reinen Säure bei 192° liegt, dass derselbe aber durch kaum wahrnehmbare Verunreinigungen bis zu 20° und vielleicht noch mehr herabgedrückt werden kann. Nach diesen Beobachtungen hielt es nicht schwer, die minimale Menge Usnetinsäure, welche ich von meiner früheren Untersuchung noch hatte, ebenfalls bei 192° schmelzend zu erhalten. Es konnte dies in der Art geschehen, dass die Säure in Kaliumbicarbonatlösung gelöst, diese Lösung mit wenig Aether behandelt, dann die Säure mittelst Salzsäure abgeschieden und nun in Aether übergeführt wurde.

Die Usnetinsäure ist inzwischen von Zopf[1]) in *Stereocaulon alpinum* gefunden worden, und habe ich, indem ich das gleiche Material untersuchte wie Zopf, mich davon überzeugen können, dass dessen Stereocaulsäure in jeder Weise mit der Usnetinsäure übereinstimmt. Zopf[1]) fand anfänglich den Schmelzpunkt dieser Säure zu 200°—201°, hat aber später[2]) diese Angabe als irrthümlich zurückgezogen und dafür 193°—195° beigebracht. Zopf liess ferner diese Säure durch Schenck analysiren, und dieser fand dafür genau $C_9H_{10}O_3$ wie ich; schon diese Thatsache hätte demselben die Beziehungen seiner Stereocaulsäure zur Usnetinsäure nahe legen sollen. Dass dies nicht geschehen, ist nicht meine Schuld. Der Name Stereocaulsäure wird daher zu streichen sein.

Um weiteren Anhalt über die Natur der Usnetinsäure zu erhalten, wurde dieselbe mit der 4fachen Menge Barythydrat und der erforderlichen Menge Wasser gekocht, wobei Abscheidung von Baryumcarbonat erfolgte, und zwar wurden von 0,246 Grm. Säure bei einstündigem Kochen so viel kohlen-

[1]) Ann. Chem. 288, 56. [2]) Das. 295, 228.

saurer Baryt erhalten, dass der hieraus erzeugte schwefelsaure Baryt 0,1385 Grm. wog. — Würde die Zersetzung der Usnetinsäure in der Art erfolgt sein:

$$C_{24}H_{26}O_8 + H_2O = C_{23}H_{28}O_7 + CO_2,$$

so würden sich 52,7 % SO_4Ba ergeben, während 56,3 % gefunden wurden. Die bei dieser Reaction sich bildende Substanz nenne ich Usnetol.

Um dasselbe für sich zu erhalten, wird die Barytlösung mit Salzsäure übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt, der bei der Aetherdestillation bleibende Rückstand wird in Kaliumbicarbonatlösung aufgenommen, diese Lösung klar filtrirt und mit Salzsäure übersättigt; dabei trübt sich zunächst die Lösung und scheidet bald die organische Substanz in kleinen weissen Nadeln ab. Durch Wiederholung dieser Manipulation erhält man bald diese Substanz in schönen weissen Nadeln, welche bei 166° schmelzen und sich sehr leicht in Aether und Alkohol lösen. Die alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral und giebt auch mit wenig Eisenchlorid keine Färbung, dagegen färbt sie sich mit wenig Chlorkalklösung blauviolett, welche Färbung jedoch auf Zusatz von weiteren Mengen Chlorkalklösung wieder verschwindet. Das Usnetol enthält kein Krystallwasser.

0,0623 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1525 Grm. CO_2 und 0,0395 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{28}O_7$:	Gefunden:
C	66,34	66,01 %
H	6,73	6,96 „ .

Das Usnetol löst sich ausser in doppeltkohlensaurem Kalium noch in Barytwasser.

Ausser dem Usnetol bildet sich bei dieser Reaction, wohl in Folge tieferer Zersetzung, noch eine Substanz in sehr geringer Menge, welche sich zwar in Barytwasser löst, nicht aber in doppeltkohlensaurem Kalium. Diese Substanz löst sich leicht in Aether, und hinterbleibt bei dessen Verdunsten in zarten weissen Nadeln zurück.

Parmelia acetabulum (Neck.) Dub.

Fragliche Flechte wurde schon von Zopf[1]) untersucht, welcher darin Atranorin und Salazinsäure fand. Ich habe

[1]) Ann. Chem. **300**, 346.

diese Flechte zwischen dem Schloss Solitude und der Stadt Leonberg auf Pappeln und Linden gesammelt, und ergab meine Untersuchung die vollkommene Bestätigung der bezüglichen Angaben Zopf's.

Bei der Behandlung dieser Flechte mit Aether scheidet sich aus der Aetherlösung zunächst ein Gemenge von Atranorin und Salazinsäure aus, das man zweckmässig durch Zufügen von weiteren Mengen Aether in Lösung bringt. Wird dann diese Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, so geht die Salazinsäure an letztere über, während das Atranorin neben etwas grünem Harz und Wachssubstanz gelöst bleibt, die nun bei der Destillation als Rückstand zurückbleiben, aus welchem das Atranorin leicht durch Auflösen in heissem Eisessig gewonnen werden kann.

Was andererseits die Salazinsäure betrifft, so muss deren Abscheidung aus der Kaliumbicarbonatlösung sehr rasch vorgenommen werden, da anderenfalls die Salazinsäure sich mehr oder weniger zersetzt und dann schwierig zu reinigen ist.

Umbilicaria pustulata (L.) Hoffm.

Bezeichnete Flechte habe ich hauptsächlich bei St. Blasien gesammelt. Dieselbe kommt im Schwarzwald an verschiedenen Orten vor, so namentlich im Murg- und im Nagoldthale, ferner bei Triberg, Todtmoos u. s. w.

Zur Untersuchung kam nur die bei St. Blasien gesammelte Flechte, welche unmittelbar bei diesem Badeorte an der Strasse nach Schluchsee auf Felsen anzutreffen ist.

Die Aetherlösung gab bei der Extraction dieser Flechte direct eine reichliche Abscheidung von Gyrophorsäure; eine weitere Menge dieser Säure wurde beim Ausschütteln der Aetherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung erhalten, worauf nun die Aetherlösung nur noch eine wachsähnliche Substanz in geringer Menge enthielt, welche bei der Destillation zurückblieb.

Aus der Kaliumverbindung wurde deren Säure in üblicher Weise dargestellt und dieselbe mit der direct erhaltenen Säure vereinigt, beide zusammen in heissem Aceton gelöst, worin sich die Gyrophorsäure sehr leicht löst, und diese heisse Lösung mit heissem Wasser bis zur starken Trübung vermischt,

worauf sich dann die Gyrophorsäure als dichte weisse Masse beim Erkalten abschied, in welcher nichts Krystallinisches bemerkbar war. Jedoch wird die Gyrophorsäure auch in kleinen Nadeln erhalten, wenn sie mit Aether behandelt und diese Lösung langsam verdunstet wird, oder wenn sie sich aus verdünntem Alkohol abscheidet. Die Gyrophorsäure enthält kein Alkyloxyl und schmilzt bei 200°—202°. Sie löst sich leicht in Alkohol und namentlich leicht in Aceton und ist optisch inactiv.

Ihre Formel gab ich früher[1]) zu $C_{18}H_{20}O_7$, jedoch mit Vorbehalt; die jetzige Untersuchung hat aber ergeben, dass die Gyrophorsäure isomer zu Lecanorsäure und folglich nach $C_{16}H_{14}O_7$ zusammengesetzt ist.

I. 0,2175 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4650 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.

II. 0,2015 Grm. von einer anderen Darstellung, bei 100° getrocknet, gaben 0,4475 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,37	61,11	60,56 %
H	4,40	4,47	4,60 „ .

Wird diese Säure eine halbe Stunde lang mit Eisessig am Rückflusskühler gekocht, so verwandelt sie sich vollständig in Orsellinsäure:

$$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2\,C_8H_8O_4.$$

Wird andererseits mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, so entsteht neben Orsellinsäureäthylester Orsellinsäure:

$$C_{16}H_{14}O_7 + C_2H_6O = C_8H_8O_4 + C_8H_7O_4.C_2H_5.$$

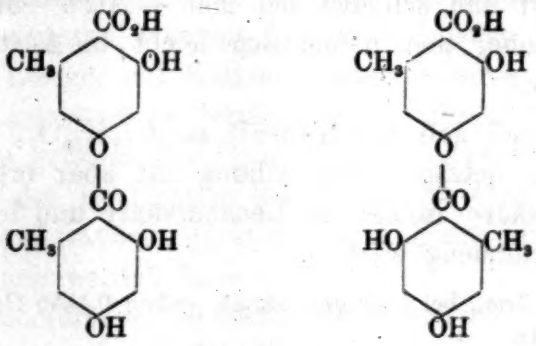
Unter anderen Bedingungen zersetzt sich jedoch die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure.

Zopf erhielt beim Kochen der Gyrophorsäure mit Alkohol ebenfalls die eben genannten Zersetzungsprodukte, nur bezeichnet derselbe irrthümlich den Orsellinsäureäthylester als Aethylorsellinsäure. Ich begnüge mich mit diesem Hinweis, da es mir nicht im Geringsten in den Sinn kommen kann, mich

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 475.

Zopf gegenüber darüber auszulassen, was man in der organischen Chemie unter Ester oder unter Säure versteht.

Hinsichtlich der Beziehungen der Gyrophorsäure zur Lecanorsäure glaube ich, dass dieselben aus dem folgenden Schema ersichtlich sind:



Die eine Säure würde also die Cis-Form, die andere die Trans-Form sein; welcher von ihnen die eine oder andere Form zukommt, dürfte vorerst nicht zu entscheiden sein.

Placodium saxicolum var. compactum, Körber.

Die bei Feuerbach gesammelte Flechte gab an Aether hauptsächlich Atranorin ab, welches sich theils bei fraglicher Extraction in Krystallen abschied, theils nach Entsäuerung der Aetherlösung bei der Destillation, hier neben etwas grünem Farbstoff und Wachssubstanz, zurückblieb und durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt werden konnte. Dasselbe schmolz bei 188°.

Die Kaliumbicarbonatlösung, welche zum Entsäuern der Aetherlösung diente, trübte sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure sehr schwach und gab dann an Aether eine Säure ab, welche bei der Destillation des Aethers in Form farbloser, körniger Krystalle zurückblieb, deren alkoholische Lösung sauer reagirte und sich mit wenig Eisenchlorid bräunlich violett, mit wenig Chlorkalklösung gelb färbte. Anscheinend ist diese Säure mit keiner der mir bekannten Flechtensäuren identisch. Sobald es mir gelingen sollte, grössere Mengen von dieser Flechte zu bekommen, werde ich diese wenigen Angaben über diese Säure zu ergänzen suchen.

Placodium gypsaceum (Sm.) Kbr.

Für diese Flechte behauptet Zopf[1]) einen Gehalt von Usninsäure und einer neuen Säure, die er Squamarsäure nennt. Bezüglich der Neuheit der letzteren Säure habe ich schon früher hervorgehoben, dass diese Säure in Wirklichkeit nur die seit einem halben Jahrhundert bekannte Parellsäure sein dürfte.

Von einem Freunde erhielt ich diese Flechte von zwei Standorten zugestellt, nämlich von der Riffelscharte (Hohe Tauern) und vom Steinernen Meer (bei Berchtesgaden). Beide Proben erwiesen sich in jeder Beziehung übereinstimmend.

In beiden Fällen schied sich aus der Aetherlösung direct nichts ab, dagegen gab die Aetherlösung an Kaliumbicarbonatlösung eine Säure ab, und dann nach dem Destilliren nur einen geringen Rückstand, der frei von Atranorin oder Usninsäure war und aus grünem Harz bestand, in welchem sich etwas Wachssubstanz krystallinisch ausgeschieden hatte.

Die aus der Kaliumbicarbonatlösung durch Salzsäure und Aether abgeschiedene Substanz bestand in einer Säure, die in allen Punkten mit der längst bekannten Parellsäure übereinstimmte. Damit erledigt sich die Neuheit der Squamarsäure; aber auch das Vorkommen von Usninsäure muss ich nach diesem Befund für diese Flechte in Abrede stellen.

Placodium circinatum (Pers.) Kbr.

Die bei Feuerbach gesammelte Flechte scheint die Varietät *radiosum* zu sein. Die Aetherlösung schied bei der Extraction einige nadelförmige Krystalle ab; diese wurden in Aether gelöst und nun die Gesammtätherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, dann der Aether destillirt, wobei ein geringer Rückstand blieb, der nichts bemerkenswerthes, jedenfalls kein Atranorin und keine Usninsäure enthielt. Die aus der Kaliumbicarbonatlösung durch Salzsäure und Aether abgeschiedene Säure bildete zarte weisse Nadeln, welche bei 262°—264° schmolzen und aus Parellsäure bestanden. Das fragliche *Placodium* stimmt also in chemischer Beziehung mit dem vorigen überein.

[1]) Ann. Chem. 297, 284.

Icmadophila aeruginosa (Scop.).

Bachmann will in den fleischfarbenen Apothecien dieser Flechte eine neue Säure gefunden haben, die er Icmadophilsäure nennt. Jedoch ist von dieser Säure eigentlich nur der Name derselben bekannt.

Fragliche Flechte kommt im Schwarzwald an mehreren Orten sehr häufig vor, so bei Freudenstadt und bei Zavelstein. Die von mir untersuchte Flechte stammt von letzterem Orte; die Flechte wurde insgesammt extrahirt, keineswegs die Apothecien für sich. Die bezügliche Aetherlösung gab beim Erkalten keine Abscheidung, dagegen an Kaliumbicarbonat eine kleine Menge einer Säure, und hinterliess nun der Aether bei seiner Destillation einen mässigen Rückstand, der braun gefärbt und schmierig war und deshalb nicht weiter geprüft wurde.

Was nun die Kaliumbicarbonatlösung betrifft, so wurde aus dieser die Säure in üblicher Weise abgeschieden, welche nun bei der Destillation des Aethers als ein bräunliches Oel zurückblieb, das selbst nach längerer Zeit nicht krystallisirte, und überhaupt Eigenschaften besass, die nicht zu einer weiteren Untersuchung dieser Säure einluden.

Blastenia arenaria (Pers.) var. *teicholytum* Ach.
= *Callopisma teicholytum* Ach.

Meine frühere Untersuchung[1]) dieser Flechte ergab einen Gehalt derselben an Atranorin und einer Säure, von welcher ich vermuthete, dass sie Gyrophorsäure sei. Ich habe nun diese Flechte an der gleichen Stelle gesammelt und, wie zu erwarten, Atranorin und jene Säure wieder erhalten.

Fragliche Säure löst sich in heissem Alkohol sehr leicht, ebenso in verdünntem heissem Alkohol, aus welch' letzterem sich dieselbe in kleinen weissen Nadeln abschied, die gegen 192° zu sintern begannen, aber erst bei 200°—201° schmolzen. In heissem Eisessig löst sie sich leicht, und beim längeren Erhitzen damit geht sie vollständig in eine Säure über, deren Schmelzpunkt zu 176° gefunden wurde, und die ferner aus

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 486.

ihrem Verhalten zu Eisenchlorid, Chlorkalklösung und Barytlösung beim Kochen als Orsellinsäure erkannt wurde.

0,1262 Grm. der bei 100° getrockneten anfänglichen Säure gaben 0,2795 Grm. CO_2 und 0,052 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C	60,37	60,42 %
H	4,40	4,57 „ .

Die in dieser Flechte vorkommende Säure ist daher thatsächlich Gyrophorsäure.

Hämatomma ventosum (L.) Mass.

Diese Flechte wurde von Zopf[1]) wiederholt untersucht und fand derselbe darin anfänglich Usninsäure und eine neue Säure, die Ventosarsäure, später[2]) dazu noch Divaricatsäure. In letzterem Falle wurden reichliche Mengen Divaricatsäure, dagegen nur wenig Ventosarsäure erhalten.

Die von mir untersuchte Flechte stammte theils vom Grossglockner, theils von den Hohen Tauern (Riffelscharte) und erwies sich in jeder Beziehung gleich. Die Aetherlösung, welche bei dieser Extraction erhalten wurde, war bräunlich gefärbt und hatte nichts abgeschieden. Dieselbe gab, nachdem sie mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen war, bei der Destillation eine reichliche Krystallisation, welche unschwer als Usninsäure erkannt werden konnte, welche nach der Ueberführung in ihr Kaliumsalz bei 197° schmolz und in chloroformischer Lösung bei 15° $[\alpha]_D = +492°$ gab, somit d-Usninsäure war.

Die Kaliumbicarbonatlösung, welche sich rasch dunkel färbte, wurde so rasch als möglich, um jener Zersetzung vorzubeugen, mit Salzsäure übersättigt und dann mit wenig Aether extrahirt, wobei eine in Aether schwer lösliche Säure in der Hauptsache ungelöst blieb, während eine darin leicht lösliche Säure gelöst wurde. Letztere machte den Hauptantheil aus und blieb beim Verdunsten des Aethers in hübschen Krystallen zurück, aus welchen indess durch Behandlung mit warmem verdünnten Alkohol ein kleiner Rückhalt von d-Usninsäure und Spuren der in Aether schwer löslichen Säure abgeschieden werden konnten. Die beim Erkalten anschiessende Säure

[1]) Ann. Chem. 295, 252. [2]) Das. 300, 354.

wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bald rein erhalten, und bildete schöne, farblose Nadeln, welche bei 130° schmolzen und aus Divaricatsäure bestanden. Der Gehalt dieser Flechte an dieser Säure ist ziemlich bedeutend.

Die in Aether oder verdünntem Alkohol schwer löslichen Partien waren gering; sie wurden mit einander vereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumbicarbonatlösung behandelt, wobei der noch vorhandene Rest von d-Usninsäure ungelöst blieb, die eigentliche Säure aber in Lösung ging. Durch Zusatz von Salzsäure und Ausäthern wurde diese Säure für sich gewonnen, welche beim Verdunsten des Aethers in körnigen Massen zurückblieb, die unter dem Mikroskop undeutlich contourirte Blättchen erkennen liessen. Die alkoholische Lösung reagirte deutlich sauer und färbte sich mit wenig Eisenchlorid braunroth bis purpurn. Die Säure schmilzt ferner gegen 190° unter lebhaftem Schäumen. Diese Säure stimmt somit mit Zopf's Ventosarsäure nicht überein, weit eher mit Alectorsäure. Das Wesen der Ventosarsäure konnte damit leider noch nicht aufgeklärt werden, doch hoffe ich, dass es mir noch gelingen werde, auch über diese Säure Näheres ermitteln zu können.

Lecanora subfusca (L.) Ach.

Diese gemeine Flechte, welche in zahlreichen Varietäten auftritt, habe ich auf Chinarinden gesammelt und darin als einzigen charakteristischen Bestandtheil Atranorin nachgewiesen. Dieses Resultat stimmt mit dem von Zopf[1]) bei *Lecanora subfusca* von anderem Substrat und *Lecanora campestris*, welche eine Varietät der ersteren Flechte ist, erhaltenen Resultaten überein.

Aspicilia calcarea (L.) Kbr.

In den sogenannten Felsengärten, zwischen Besigheim und Hessigheim, am rechten Ufer des Neckars und etwa 200 Met. über diesem Fluss, hat sich zwischen den 18—20 Met. hohen Kalksteinfelsen an deren Wänden eine weisse Flechte in grosser Menge entwickelt, über welche die Lichenologen noch im Unklaren sind, da bislang keine Fructicationsorgane an

[1]) Ann. Chem. 295, 271, 285.

dieser Flechte gefunden wurden. Am meisten neigt man sich aber der Meinung zu, dass in dieser Flechte der sterile Thallus einer Diplotommaart vorliege. Indess gelang es mir, diese Flechte in einer gegen Westen, also gegen die Stadt Besigheim, gerichteten Felsspalte doch fructificirend aufzufinden und als *Aspicilia calcarea* zu erkennen. Von dieser Flechte sind nun mehrere Varietäten bekannt, allein mit keiner stimmt dieselbe vollkommen überein. Am meisten nähert sich diese Flechte noch der Varietät *farinosa*. Jedoch ist diese Flechte nur an der Oberfläche staubig-mehlig, während sie tiefer dicht und fest mit der Unterlage verbunden ist, in welche sie oft mehrere Millimeter tief eindringt. Es hält daher sehr schwer, diese Flechte von der Unterlage loszulösen; man muss dazu schon Hammer und Meisel zu Hülfe nehmen. Unter dem Mikroskop bemerkt man unter der äusseren Schicht eine dünne Schicht, welche grün gefärbt ist und Chlorophyll enthält, das mit dem Aspiciliagrün von Bachmann[1]) übereinzustimmen scheint.

Die Aetherlösung, welche bei der Extraction dieser Flechte erhalten wurde, schied eine reichliche Fraction A ab, gab dann an Kaliumbicarbonat eine Säure (B) ab und hinterliess bei der Destillation eine grüne harzige Masse, in welcher farblose Krystalle eingelagert waren. Durch Behandlung dieser Masse mit heissem Weingeist wurden letztere Krystalle in der Hauptsache für sich erhalten, jedoch noch ziemlich gefärbt. Wird letztere Krystallisation alsdann in heissem Eisessig gelöst, so scheiden sich beim Erkalten zunächst einige körnige Krystalle ab, welche von einem harzigen Körper durchsetzt sind; es wird filtrirt und die Lösung in einem flachen Gefässe bei etwa 50° verdunsten gelassen, wobei sich nun farblose Krystalle, mit wenig grünlichem Harz gemengt, abscheiden, welche in wenig heissem Alkohol gelöst, nun vollkommen rein aus dieser Lösung anschiessen. Diese Substanz, welche ich Aspicilin nenne, bildet schöne weisse Prismen, die bei 178,5° schmelzen, sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und in Eisessig lösen, leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei

[1]) Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik 21, Heft 1, Separ.-Abdr. 20.

hoher Temperatur sublimirt die Substanz und destillirt zugleich unverändert über. In Kalilauge löst sich das Aspicilin nicht, auch färbt sich diese nicht beim Erwärmen. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich nicht, auch färbt sich diese dabei nicht; beim Erwärmen tritt aber Gelbfärbung der Schwefelsäure ein.

Was die Säure (B) anbetrifft, so wurde dieselbe aus der Kaliumbicarbonatlösung bezw. aus dieser Abscheidung durch Salzsäure frei gemacht und in Aether aufgenommen, welcher sie dann bei der Destillation in kleinen farblosen Nadeln zurückliess, die aus verdünntem heissem Aceton umkrystallisirt wurden. Diese Säure schmolz anfänglich bei 137°—138°, allein beim wiederholten Umkrystallisiren aus Aceton gelang es bald, den Schmelzpunkt bis auf 145° zu erhöhen; dieselbe scheidet sich mit Krystallwasser ab, dessen Menge bei 100° zu 4,24 % ermittelt wurde. Wurde die Säure mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Aether aufgenommen und dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, so hinterliess nun der Aether bei seiner Destillation einen krystallinischen Rückstand, der in heissem verdünnten Alkohol gelöst, in hübschen Nadeln krystallisirte, die bei 132° schmolzen und in jeder Weise mit denen des Orsellinsäureäthylesters übereinstimmten. Andererseits wurde aus der Kaliumbicarbonatlösung in üblicher Weise die betreffende Säure gewonnen, welche sich bei dieser Zersetzung gebildet hatte und die sich als Pikroerythrin erwies. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 157° gefunden, während derselbe früher zu 158° ermittelt wurde. Wurde endlich die Flechtensäure mit Barytwasser gekocht, so schied sich kohlensaurer Baryt ab, während in der Lösung Orcin war, welches durch Aether extrahirt werden konnte, und Erythrit, der beim Verdunsten der vom Baryt sorgfältig durch Schwefelsäure befreiten Lösung in Krystallen erhalten werden konnte. Ich möchte bei dieser Gelegenheit anführen, dass ich zu keiner Zeit den Schmelzpunkt des Erythrits anders gefunden habe, als wie vor 40 Jahren, nämlich bei 120°[1]), und dass meine damalige Angabe, die keinen Eingang in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie fand,

[1]) Ann. Chem. 117, 328.

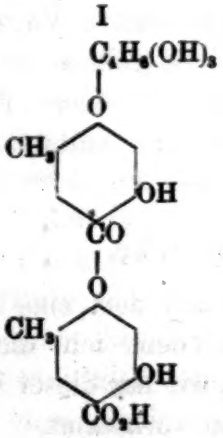
in der Neuzeit von Ruff[1]) an dem natürlichen und synthetisch dargestellten Erythrit bestätigt wurde. Alle diese Reactionen nun, welche diese Flechtensäure zeigt, weisen darauf hin, dass hier Erythrinsäure vorliege, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

0,2208 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4625 Grm. CO_2 und 0,1125 Grm. H_2O.

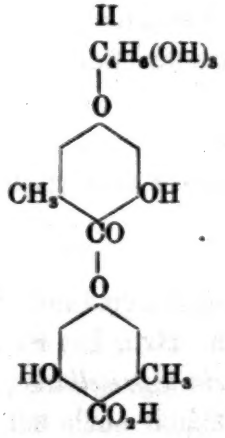
	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_{10}$:	Gefunden:
C	56,90	57,12 %
H	5,23	5,66 „.

Ich möchte hier nur noch die Constitution dieses Flechtenkörpers kurz berühren. Ich habe früher[2]) diesen Körper noch unter der Bezeichnung Erythrin angeführt, also als einen indifferenten Körper, und doch damals S. 258 angegeben, dass er aus seiner Auflösung in Aether an Kaliumbicarbonat übergehe, folglich eine Säure ist und somit mindestens eine Carboxylgruppe enthalten müsste. Ich füge noch bei, dass auch dass Pikroerythrin aus seiner Aetherlösung in Kaliumbicarbonatlösung übergeht, und also ebenfalls den Charakter einer Säure besitzt und daher mindestens eine Carboxylgruppe enthalten dürfte. Die frühere Formel für Erythrin entspricht jedoch nicht diesen Thatsachen, sie ist durch die folgende zu ersetzen, ob nun durch I oder II lässt sich vorerst nicht entscheiden:

I



II



Darnach würde der eine Körper Erythrolecanorsäure (Erythrinsäure), der andere Erythrogyrophorsäure sein. Abgesehen davon, dass noch zwei weitere isomere Körper der Theorie

[1]) Ber. 32, 3677. [2]) Dies. Journ. [2] 57, 257.

nach denkbar sind, wenn die an die aliphatische Gruppe angelagerte aromatische in ihrer Stellung variirt, und also mehrere Pikroerythrine oder richtiger Pikroerythrinsäuren zu erwarten wären, so halte ich es doch für sehr wahrscheinlich, dass in der Natur, ausser der bisherigen Erythrinsäure (oder Erythrolecanorsäure) noch eine zweite Erythrinsäure vorkommt, die Erythrogyrophorsäure wäre. Ihre Eigenschaften würden, nach Allem zu urtheilen, denen der bekannten Erythrinsäure gleich oder fast gleich sein, und nur der Schmelzpunkt derselben würde erheblich höher, etwa gegen 180° liegen.

Ausser Erythrinsäure enthält die fragliche Flechte noch eine zweite Säure, nämlich Oxalsäure, in bedeutender Menge jedoch dieselbe nicht frei, sondern an Kalk gebunden. Wird die Masse, aus welcher die Erythrinsäure durch Aether entfernt war, mit concentrirter Salzsäure befeuchtet und nach dem Trocknen an der Luft von Neuem mit Aether extrahirt, so nimmt nun derselbe Oxalsäure auf, die derselbe bei der Destillation in schönen farblosen Krystallen zurücklässt.

Urceolaria scruposa var. arenaria Schaer.

In zwei Varietäten dieser Flechte, der *Urceolaria scruposa var. vulgaris* und der *Urceolaria scruposa var. gypsacea* hatte ich früher Lecanorsäure gefunden[1]) und bestätigte inzwischen Zopf[2]) die bezügliche Angabe über letztere Varietät, indem er seine Parmelialsäure fallen liess. Es gelang mir auch, hier eine kleine Menge der obigen Varietät dieser Flechte aufzubringen, die ebenfalls Lecanorsäure enthielt, jedoch in verhältnissmässig sehr geringer Menge.

Lecidea grisella Flörke.

Auf Weinbergmauern tritt da und dort eine *Lecidea* auf, welche nach Hrn. Dr. F. Arnold, dem ich diese Flechte vorlegte, *Lecidea grisella* ist, und die, wie mir dieser Lichenologe mittheilt, vielfach auch bei München vorkommt.

Die Aetherlösung, welche bei der Extraction dieser Flechte erhalten wurde, hatte keine Krystalle abgeschieden; dieselbe wurde mit einer wässrigen Kaliumbicarbonatlösung gewaschen,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 498, 500. [2]) Ann. Chem. 300, 320.

wobei sich bald das Kaliumsalz einer Säure halbkrystallinisch abschied. Die davon getrennte Lösung gab nun bei der Destillation nur einen geringen harzigen Rückstand, in welchem eine Wachssubstanz krystallinisch sich abgeschieden hatte.

Die aus dem genannten Kaliumsalz bezw. aus der Waschflüssigkeit mittelst Salzsäure und Aether abgeschiedene Säure wurde beim Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol in kleinen Nadeln erhalten, löste sich leicht in Aceton und in starkem Alkohol und gab in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalklösung blutrothe Färbung. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Säure wurde bei 200° gefunden.

0,171 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,381 Grm. CO_2 und 0,071 Grm. H_2O.

Daraus folgt, dass in dieser Säure Gyrophorsäure vorliegt.

	Berechnet für $C_{26}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C	60,37	60,76 %
H	4,40	4,61 „ .

Graphis scripta (L.) Ach.

Auf javanischen Chinarinden findet sich nicht selten die vorbezeichnete Flechte, die sich durch einen schorfigen, grauen, begrenzten Thallus zwar ziemlich leicht erkenntlich macht, allein sehr schwer zu sammeln ist. Legt man die Rinde für einige Stunden in kaltes Wasser und lässt sie dann an der Luft trocknen, so zeigt sich an allen den Stellen, wo diese Flechte wuchert, eine erst röthliche, dann bräunliche Färbung. Nachdem ich mich mit der Art der Verbreitung dieser Flechte auf fraglichen Rinden vertraut gemacht hatte, fiel es nicht schwer, diese Flechte zu sammeln, freilich in der Art, dass einfach die Epidermis der Rinde an den Stellen losgelöst wurde, auf welchen sich diese Flechte entwickelt hatte. Beides, Rindenschicht und die Flechte, wurden dann zusammen extrahirt, was deshalb ohne Einfluss auf das Resultat war, als diese Riudenschicht nichts enthält, was hier in Betracht kommen könnte. Die Aetherlösung wurde ohne Weiteres mit Kaliumbicarbornatlösung gewaschen und dann nicht weiter berücksichtigt. Die Kaliumbicarbonatlösung nahm dabei eine Säure auf, welche nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Aus-

äthern für sich gewonnen wurde; jedoch war erforderlich, dass die Kaliumbicarbonatlösung so rasch wie möglich angesäuert wurde, weil dieselbe rasch dunkelte. Der Aether hinterliess nun bei seiner Destillation eine reichliche Krystallisation, die zunächst mit etwas Eisessig abgespült wurde, um färbende Substanzen zu beseitigen, wobei die Säure fast weiss zurückblieb. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol genügte alsdann, um diese Säure vollkommen rein zu erhalten. Dieselbe bildet kleine weisse Nadeln, welche bei 260°—265° tief schwarz werden, ohne jedoch geschmolzen zu sein, und alle die Reactionen zeigen, welche mir von der Salazinsäure bekannt sind. Diese Säure ist somit Salazinsäure.

0,2035 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,421 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O.

Die Salazinsäure hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie die 1 Mol. Krystrallwasssr enthaltende Protocetrarsäure, welche

	verlangt:	gefunden:
C	56,25	56,28 %
H	3,75	3,61 „.

Ob nun die Formel $C_{30}H_{24}O_{16}$ thatsächlich für die Salazinsäure zutrifft oder etwa $C_{28}H_{22}O_{15}$ ist, die ebensogut zu den Resultaten stimmt, wird sich vielleicht aus der weiteren Untersuchung ergeben, mit welcher ich noch beschäftigt bin. Einstweilen möchte ich nur anführen, dass die Salazinsäure, wenn sie nach dem Verfahren von Zeisel behandelt wird, kein Jodalkyl entbindet und somit frei von Alkyloxyl ist.

Der Gehalt der fraglichen Graphisart an Salazinsäure ist bedeutend und ist diese Säure auch die Ursache davon, dass sich die Stellen der Chinarinde, an welchen sich fragliche Flechte befindet, beim Befeuchten mit Brunnenwasser röthlich und schliesslich bräunlich färben.

Schlussbemerkungen.

Die gegenwärtige Untersuchung hat mehrere neue Flechtenstoffe zu Tage gefördert, aber auch über eine alte Säure, die Usnetinsäure, die gewünschte Aufklärung gebracht.[1]) Stenhouse

[1]) Die von Paternò ausgesprochene Vermuthung, dass die Usnetinsäure wahrscheinlich mit seiner Decarbousninsäure identisch sei, welche Vermuthung auch in Beilstein's Handbuch der Chemie übergegangen ist, findet damit ihre Erledigung.

und Groves[1]) glaubten, dass diese Substanz ein Ester, vielleicht Barbatinsäureäthylester sei, allein meine Untersuchung der Barbatinsäure ergab, dass sich diese Säure gar nicht so leicht esterificirt und dass der betreffende Ester ganz andere Eigenschaften besitzt als die Usnetinsäure, ganz abgesehen davon, dass die von Stenhouse und Groves für die Barbatinsäure gegebene Formel nicht richtig ist. Beide Säuren haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung:

Usnetinsäure $C_{24}H_{28}O_8$.
Barbatinsäure $C_{22}H_{24}O_8$.

Beide Säuren enthalten je 1 Methoxyl, unterscheiden sich aber sofort durch ihr Verhalten zu Kaliumhydroxyd, indem die eine Säure mit Kalium ein leicht lösliches Salz, die andere dagegen ein schwer lösliches Salz bildet. Auch ihr Verhalten zu Barythydrat differirt wesentlich von einander.

Die Usnetinsäure wurde von mir in der südamerikanischen, von Chinarinden stammenden Bartflechte aufgefunden. Es lag ja nahe, diese Säure auch in der javanischen Flechte, die von Chinarinden stammte, zu suchen, anstatt dieser wurde die Plicatsäure gefunden, keineswegs jene Säure oder endlich die Barbatinsäure. Und wiederum gestaltete sich die Sache anders, als die einheimische Bartflechte geprüft wurde, indem die von Falkau stammende, also im Gebiet des Feldbergs gesammelte Flechte, gleichwie die von Traunstein uud Garmisch, also im bayerischen Gebirge gewachsene Flechte, wohl Barbatinsäure enthielt, während die nur wenige Meilen von Falkau bei Todtmoos gesammelte Flechte keine Spur von Barbatinsäure enthielt. Diese Verschiedenheit kann doch nur durch klimatische Verhältnisse bedingt sein, da die Artabgrenzung, wie sie die Lichenologen üben, hier nicht in Betracht kommen kann. Allgemein enthält aber die *Usnea*, mag deren Art oder Varietät heissen wie sie will, Usninsäure und zwar diese in rechtsdrehender Form. Wahrscheinlich wird hierher auch der Usnarsäuregehalt zu zählen sein; indess ist bei früheren Untersuchungen auf diese Säure nicht Rücksicht genommen worden und bleibt daher abzuwarten, ob diese Säure stets ein Bestandtheil der *Usnea* ist. Dass auch das Substrat an dieser Verschiedenheit mit Schuld ist, lässt sich in einigen

[1]) Ann. Chem. 203, 304.

Fällen nur zu deutlich erkennen. So enthält die *Parmelia saxatilis var. sulcata*, auf Stein gewachsen, Usnetinsäure, die auf Ahorn gewachsene dagegen nicht, die *Parmelia fuliginosa* enthält, auf Stein gewachsen, neben Lecanorsäure erhebliche Mengen Harz, die auf Laubholz gewachsene Flechte zwar Lecanorsäure, allein kein Harz.

In wie weit diese Eigenthümlichkeit dieser Pflanzen zur Unterscheidung derselben und zu deren Abgrenzung in Familien und in Arten herangezogen werden kann, darüber habe ich mich schon früher geäussert. Auch heute glaube ich, dass in vielen Fällen der chemische Befund nicht ausreicht, um darnach Arten aufzustellen oder selbst eine Classifikation vorzunehmen, während in einigen Fällen dieser Befund vollkommen genügt. So wird unter *Lepra candelaris* alles Mögliche und Unmögliche verstanden, wenn es nur pulverig, gelb gefärbt ist und keine Fructificationsorgane aufweist; es weist aber der gleichzeitige Gehalt der einen oder anderen *Lepra candelaris* an Calycin und Chrysocetrarsäure ganz bestimmt darauf hin, dass es sich in solchen Fällen nur um eine Flechte handelt. Ferner lässt der Gehalt der *Callopisma vitellina* an Calycin und Pulvinsäureanhydrid erkennen, dass diese Flechte weit passender *Candelaria vitellina* zu bezeichnen ist als *Callopisma vitellina*, dass also hier die ältere Bezeichnung der neueren vorzuziehen ist.

Im Allgemeinen wird es aber noch weiterer chemischer Untersuchungen bedürfen, um deren Resultat auch bei der Untersuchung dieser Pflanzen verwerthen zu können. Freilich müssen diese Untersuchungen auch genau sein; wenn z. B. wie bei *Stereocaulon salazinum* geschehen ist, dass ein grosser Gehalt dieser Flechte an Atranorin übersehen wurde, so kann in einem solchem Falle von einer genauen Untersuchung nicht die Rede sein, ebenso wenn auf Schritt und Tritt neue Flechtenstoffe gefunden und in die betreffende Litteratur eingeführt werden, die sich bei der näheren Untersuchung als zum Theil längst bekannt oder im hohen Grade problematisch erweisen. Diese letzteren Beobachtungen, welche ich in den letzten Jahren in der bezüglichen Litteratur nur allzu häufig machen konnte, bestimmten mich auch, weitere Flechten in Untersuchung zu nehmen als anfänglich beabsichtigt war; das Interesse, das ich an der richtigen chemischen Erforschung dieser Pflanzen seit

vier Decennien kund gegeben habe, veranlasst mich, diese Untersuchungen fortzusetzen, und behalte mir daher weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

Ehe ich die gegenwärtige Mittheilung schliesse, möchte ich mir nur noch erlauben, einen kleinen Irrthum zu erwähnen, den ich glaubte durch meine früheren Untersuchungen beseitigt zu haben, der aber von Neuem aufgetischt wurde. Dieser Irrthum ist in Ann. 310, 230 niedergelegt, indem Widman an dieser Stelle sagt, Chrysophansäure und Emodin seien auch in anderen Pflanzen angetroffen worden, aus welchen sie sogar am leichtesten dargestellt werden können. Nun sind aber diese Stoffe, die aus Rheumarten und anderen phanerogamischen Pflanzen dargestellt wurden, bisher in den Flechten noch nie erhalten worden, und gehören daher nicht zu den Flechtenstoffen. Allerdings behauptete Bachmann,[1]) in mehreren Flechten Emodin gefunden zu haben; allein diese Behauptung stützt sich auf einige ungenügende, meist mikroskopische Beobachtungen, die sich bei näherer Prüfung des Gegenstandes im Wesentlichen als irrthümlich erwiesen haben; namentlich hat sich dabei ergeben, dass diese Flechten eben kein Emodin erhalten, sondern nur Stoffe, welche gewisse Reactionen mit dem Emodin gemein haben, im übrigen Verhalten aber davon abweichen.

Feuerbach bei Stuttgart, den 24. Oktober 1900.

Nachschrift. In meiner vierten Mittheilung S. 345 ist anstatt: „dass ich die Cetrarsäure von Schnedermann und Knop . . . . . irrthümlich ist“ zu lesen: dass ich die Cetrarsäure von Schnedermann und Knop ausser in *Pertusaria amara*, noch in keiner Flechte antraf, dagegen mehrfach Protocetrarsäure, und dass die Angabe von Zopf, betreffend das Vorkommen von Cetrarsäure in den von Zopf bisher bezeichneten Flechten irrthümlich ist.

Die eben (am 20. November 1900) mir zugekommene neue Mittheilung von Zopf[2]) bestimmt mich, auch einige ergänzende Bemerkungen zu derselben zu geben.

---

[1]) Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik 21, Heft 1.

[2]) Ann. Chem. 313, 317.

1. *Lepraria latebrarum.* Ich hatte früher[1]) angedeutet, dass das Vorkommen von Roccellsäure in dieser Flechte erst durch die Analyse der dafür von Zopf ausgegebenen Säure sicher festgestellt werden könne. Diese Analyse bringt jetzt Zopf bei und damit ist dargethan, dass die von Zopf untersuchte Flechte thatsächlich Roccellsäure enthielt.

Für das diese Säure begleitende Leprarin wurde damals von Zopf die Formel $C_{38}H_{40}O_{17}$ aufgestellt. Diese Substanz war aber, wie jetzt Zopf sagt, nicht rein, und soll nun die reine Substanz nach $C_{21}H_{20}O_{10}$ zusammengesetzt sein. Indess entbehrt auch diese Formel jeder Controlle.

Was dann die weiteren Bemerkungen Zopf's betrifft, dass seine Flechte die wirkliche *Lepraria latebrarum* gewesen sei, die meinige dagegen eine andere Flechte, so erlaube ich mir anzuführen, dass meine Flechte durch Hrn. Dr. Arnold bestimmt wurde, dessen Autorität auf diesem Gebiete Zopf wohl nicht in Abrede stellen dürfte. In dem vorliegenden Falle sind daher zwei Möglichkeiten gegeben, entweder es werden unter *Lepraria latebrarum* mehrere Flechten verstanden oder aber diese Flechte producirt unter verschiedenen Vegetationsbedingungen verschiedene Stoffe. Darüber kann nur durch die exacte weitere Untersuchung des Gegenstandes entschieden werden.

2. *Gyrophora vellea.* In dieser Flechte findet Zopf[2]) neben Gyrophorsäure einen angeblich neuen Körper, den derselbe Gyrophorin nennt, der aber nichts anders als Umbilicarsäure ist. Ich werde darauf in meiner nächsten (6.) Mitheilung über Flechten und Flechtenstoffe näher zurückkommen.

3. *Parmelia sorediata.* Diese Flechte enthält, wie ich S. 453 zeigte, Lecanorsäure. Zopf[3]) findet darin Diffusin und wird daher die Lecanorsäure in diesem Diffusin Unterkommen gefunden haben.

4. *Pertusaria amara.* Unter den Pertusarien zeichnet sich eine Art, wie auch Zopf[4]) hervorhebt, durch ihren intensiv bitteren Geschmack aus. Es ist daher leicht, diese Flechte von anderen ihr ähnlichen Arten zu unterscheiden. Diese Geschmacksprobe habe ich anfänglich, als ich fragliche Flechte einsammelte, als Führerin benutzt, später allerdings davon abgesehen, weil sich nach dem Kauen dieser Flechte bei mir Uebelkeit einstellte. Ich habe dann nur solche Exemplare aufgenommen, von denen ich sicher war, dass es diese Art war und keine andere. Diese Flechte wird von vielen Lichenologen als *Pertu-*

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 542.
[2]) Ann. Chem. 297, 310. [3]) Das. 313, 320.
[4]) Das. 313, 324.

saria amara bezeichnet.[1]) Wenn nun Zopf behauptet, dass ich „auch diesmal mit einer falsch bestimmten Flechte arbeitete,“) so liegt diese Behauptung gänzlich in der Luft und muss ich energisch gegen dieselbe protestiren. Schon der Umstand, dass ich aus dieser Flechte die intensiv bitter schmeckende Cetrarsäure, sowie eine andere eminent bitter schmeckende Säure abschied, die allerdings der Rohpertusarsäure beigemengt war und beim Reinigen dieser Säure verloren gegeben werden musste, hätte meines Erachtens ein Merkmal für Zopf sein sollen, dass diese Flechte den für sie charakterischen bitteren Geschmak besass. Es ist also die von mir früher untersuchte *Pertusaria amara* keine andere Flechte als die von Zopf jetzt untersuchte.

Dass nun Zopf bei dem von ihm eingeschlagenen Verfahren das Pertusarin, Pertusaren, Pertusaridin, die Pertusarsäure und die leichtlösliche intensiv bittere Säure, welche gleichzeitig mit der Pertusarsäure erhalten wird, nicht erhielt, finde ich ganz begreiflich, da Zopf einen anderen Gang der Untersuchung einschlug, wobei nur die Cetrarsäure und eine andere in Aether ziemlich leicht lösliche Säure, die ich allerdings nicht beobachtete, erhalten werden.

Dass die von Zopf aus dieser Flechte erhaltene und als Salazinsäure angesprochene Säure diese Säure, trotz der Versicherung von Zopf, dass dieselbe in jeder Weise mit Salazinsäure übereinstimme, nicht ist, geht deutlich aus dessen Angabe hervor, dass diese Säure intensiv bitter schmeckt; diese Eigenschaft besitzt die Salazinsäure jedoch nicht, wie ich S. 446 zeigte und so glaube ich dieselbe als nicht ganz reine Cetrarsäure ansprechen zu können.

Was ferner die zweite Säure betrifft, die Zopf für das Pikrolichenin von Alms hält, so sind doch zwischen diesem Pikrolichenin und dem von Zopf erhaltenen ganz erhebliche Unterschiede und würde sich weit eher ein Urtheil über die Identität beider Körper dann erst bilden lassen, wenn auch die procentische Zusammensetzung des Zopf'schen Pikrolichenins bekannt ist. So lange aber dies nicht der Fall ist, bleibt die Identitätsfrage eine offene. Dass ich bei meinen Versuchen diese in Aether leicht lösliche Säure nicht erhielt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass ich die betreffenden Säuren an Kalium band, wobei möglicherweise eine Aufnahme von Wasser stattfand. Ich war damals der Meinung, dass die intensiv bitter schmeckende Säure, welche in der Rohpertusarsäure

---

[1]) Sydow kennt diese Flechte nicht als eine besondere Art an, sondern behandelt diese als *Pertusaria communis-β-variolosa*. Auch der bittere Geschmack, den diese Flechte zeigt, kann ihn nicht bestimmen, sie als etwas Besonderes zu betrachten.

angetroffen wurde, in naher Beziehung zu dem Pikrolichenin von Alms stünde, habe aber versäumt, dieselbe auszusprechen; jedoch werde ich mich nun von Neuem nach dem Pikrolichenin von Alms umsehen.

5. *Evernia furfuracea.* Diese Flechte ergab mir[1]) in Uebereinstimmung mit einer früheren Beobachtung von Zopf[2]) einen Gehalt von Atranorin; später wollte Zopf[3]) in einer bei Erlangen gesammelten Flechte neben dem genannten Körper noch Erythrinsäure gefunden haben, die ich für Lecanorsäure hielt, da nach meinen Beobachtungen in deutschen höher entwickelten Fechten nicht Erythrinsäure, wohl aber häufig Lecanorsäure angetroffen wird.

Zopf[4]) findet nun bei der Wiederholung der Untersuchung dieser Flechte, wobei jedoch unterlassen wird, anzugeben, woher dieses Material stammt, angeblich die gleiche Substanz wieder, die er auch in der *Parmelia olivetorum Nyl.* gefunden habe, welche Flechte diese Substanz sogar in reichlicherer Menge enthalte als die fragliche Evernie. Aus diesem Grunde wird diese Säure auch von Zopf Olivetorsäure genannt. Indess habe ich S. 455 gezeigt, dass die Substanz der *Parmelia olivetorum Nyl.*, welche die Rothfärbung des Thallus bezw. der Markschicht derselben durch Chlorkalklösung bedingt, nichts anderes als Lecanorsäure ist. Wo nun die Lecanorsäure, die sicherlich hin und wieder auch in *Evernia furfuracea* enthalten ist, in den Versuchen von Zopf geblieben ist, geht aus dessen Mittheilungen anscheinend zur Genüge aus der Rothfärbung hervor, welche dessen Olivetorsäure mit Chlorkalklösung zeigt. Zopf giebt zwar eine Anzahl gut zu einander stimmender Analysen, die er sich ausführen liess, von dieser Substanz an, welche als Beweis für die Neuheit derselben dienen sollen, allein daraus folgt noch lange nicht, dass seine Olivetorsäure frei von Lecanorsäure war.

Uebrigens beabsichtige ich, mir diese Olivetorsäure aus *Evernia furfuracea* näher anzusehen und werde dann über das Ergebniss hier Bericht erstatten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 248.
[2]) Ann. Chem. 295, 285. [3]) Das. 297, 304.
[4]) Das. 313, 341.

Ueber p- und o-Toluidoessigsäure und α-p- und α-o-Toluidopropionsäure;

von

Friedrich Steppes.

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München.)

1. Untersuchungen über p-Toluidoessigsäure.

p-Toluidoessigsäure, synonym auch p-Tolylglycocoll oder p-Tolylglycin genannt, ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen.

P. J. Meyer[1]), welcher die ersten Versuche zur Darstellung dieses Körpers angestellt hat, glaubte denselben in einem Produkt erhalten zu haben, das beim Erhitzen von Monochloressigsäure und der doppelten theoretischen Menge p-Toluidin auf 100° entstanden war und nach einem umständlichen Reinigungsverfahren bei 145° schmolz.

Schwebel[2]), der bald darauf die Darstellung des p-Tolylglycins in etwas abweichender Weise versucht hatte, beschreibt dasselbe als ein nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser in strohgelben Nadeln vom Schmelzp. 166°—168° krystallisirendes Produkt, und erwähnt neben demselben[3]) noch einen zweiten, bei 116°—118° schmelzenden Körper, den er für o-Tolylglycin hält.

P. J. Meyer[4]) erhielt bei der durch Schwebel's Arbeiten veranlassten Revision seiner früheren Untersuchung ebenfalls die beiden Schwebel'schen Produkte, deutete aber das angebliche o-Tolylglycin, das um 30° tiefer schmilzt wie das von Staats[5]) mittlerweile aus Monochloressigsäure und o-Toluidin dargestellte echte o-Tolylglycin, als das primäre Toluidinsalz der „Diglycol-p-Toluylamidsäure"

$$\left(CH_3.C_6H_4.N\begin{matrix}.CH_2.COOH\\.CH_2.COOH\end{matrix}\right).$$

[1]) Ber. 8, 1158. [2]) Das. 10, 2047.
[3]) Inaug.-Dissert., Berlin 1878, S. 10.
[4]) Ber. 14, 1323. [5]) Das. 13, 137.

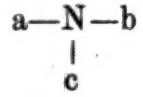
Meyer's Angaben scheinen wesentlich dazu beigetragen zu haben, dass der von Schwebel aus Monochloressigsäure und p-Toluidin erhaltene Körper vom Schmelzp. 166°—168° in der Folge allgemein für das wahre p-Tolylglycin gehalten worden ist, eine Auffassung, welche sich auch noch erhielt, als bereits hier und da, z. B. von Abenius, Heumann, namentlich aber von Bischoff und Hausdörfer[1]), Beobachtungen gemacht wurden, welche sich nur schwierig damit in Einklang bringen liessen. Erst als Walden[2]) gelegentlich einer Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit der Glycine constatirte, dass das Schwebel'sche Tolylglycin bezüglich seines elektrischen Leitvermögens völlig aus der Reihe der übrigen Glycine herausfällt, und sich wie das primäre Salz einer zweibasischen Säure verhält, schöpften Bischoff und Hausdörfer Zweifel, ob das Schwebel'sche Tolylglycin thatsächlich die ihm zugeschriebene Constitution habe, und nun konnten sie alsbald beweisen, dass das echte p-Tolylglycin, welches sie durch Verseifen des p-Tolylglycinesters erhielten, identisch ist mit dem bisher als saures p-Toluidinsalz der p-Tolylimidodiessigsäure aufgefassten Nebenprodukt des angeblichen p-Tolylglycins, während sie dem letzteren umgekehrt jene Constitution zuschrieben.

Die Identificirung des bisher für p-Tolylglycin gehaltenen Körpers (Schmelzp. 166°—168°), suchten Bischoff und Hausdörfer[3]) in der Weise durchzuführen, dass sie diesen Körper durch Abspaltung von p-Toluidin mit Sodalösung als Salz charakterisirten und sich ferner bemühten, den Nachweis zu führen, dass die hier mit dem p-Toluidin verbundene Säure identisch ist mit p-Tolylimidodiessigsäure. Der Weg, den sie dabei einschlugen, bestand darin, dass sie p-Tolylglycin (Schmelzp. 115°—118°) mit Chloressigsäure und Soda erhitzten, und das hierbei entstandene Produkt einerseits als p-Tolylimidodiessigsäure, andererseits aber als identisch mit der durch Spaltung des Schwebel'schen Glycines (Schmelzpunkt 166°—168°) erhaltenen Säure zu charakterisiren trachteten. Inwieweit ihnen das letztere gelungen ist, entzieht sich einer objectiven Beurtheilung, da Bischoff und Haus-

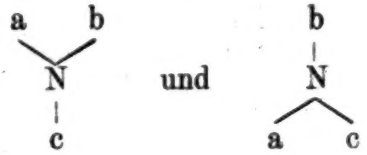
[1]) Ber. 25, 2282. [2]) Das. [3]) Das. S. 2284.

dörfer bei der Erwähnung der von ihnen vollzogenen Spaltung weder eine Beschreibung der erhaltenen Säure liefern, noch angeben, wie sie dieselbe isolirt und gereinigt haben. Bezüglich des ersten Punktes aber muss ausgesprochen werden, dass weder die analytischen Belege noch die sonstige Charakterisirung der Säure die für dieselbe angenommene Constitution zweifellos gewährleisten.

Den Anlass zu meiner Beschäftigung mit dem o-Tolylglycin gab die von W. Sieber[1]) im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtung, dass eine durch Spaltung complicirter Basen, sowie auf dem Wege der Blausäure-Anlagerung und Verseifung aus Anhydroformaldehyd-p-toluidiu erhaltene p-Toluidoessigsäure nicht bei 116°—118° schmolz, wie Bischoff und Hausdörfer angeben, sondern bei 132°. Diese Differenz erweckte den Gedanken an eine eigenthümliche Form geometrischer Isomerie, wie sie W. v. Miller und Plöchl[2]) kurz vorher bei gewissen Abkömmlingen Schiff'scher Basen der allgemeinen Form



angenommen haben, und im Sinne der Schemata



auf abwechselnde Annäherung je zweier der drei Substituenten am Stickstoff zurückführen. Auf Anregung des Hrn. Dr. Plöchl unternahm ich es daher, diesen Gedanken durch einen Vergleich der nach der Methode von Sieber, bezw. durch Condensation von Monochloressigsäure und p-Toluidin, sowie Verseifung des p-Tolylglycinäthylesters dargestellten p-Tolylglycine zu verfolgen. Ausserdem aber schien es angezeigt, das von Bischoff und Hausdörfer nur unzureichend untersuchte p-Tolylglycin Schwebel's vom Schmelzp. 166°—168° in den Kreis meiner Arbeit einzubeziehen, und ich habe daher damit begonnen, zunächst noch einmal die Condensation von Mono-

[1]) Ber. 31, 2715. [2]) Das. 29, 1462 u. 1733.

chloressigsäure und p-Toluidin einer Untersuchung zu unterwerfen.

Condensation von Monochloressigsäure und p-Toluidin.

Bei der Herstellung des Condensationsproduktes aus Monochloressigsäure und p-Toluidin verfuhr ich zunächst genau nach den Angaben von Schwebel, bezw. so, wie Bischoff und Hausdörfer Schwebel's Versuche controlliren.

25 Grm. Monochloressigsäure und 57,5 Grm. p-Toluidin wurden mit 800 Ccm. Wasser drei Stunden lang am Rückflusskühler auf freiem Feuer gekocht und die klare gelbe Lösung darauf langsam erkalten gelassen.

Das bei längerem Stehen sich ausscheidende, sehr reichliche Reactionsprodukt bildete stets eine gelbstichige, theils undeutlich blättchenartige, theils drusig-compacte Krystallmasse, die bei den zahlreichen Condensationen, die ich ausgeführt habe, die verschiedensten, zwischen 115°—155° liegenden Schmelzpunkte zeigte. Noch viel verschiedentlicher und undeutlicher war aber der Schmelzpunkt der bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser resultirenden Produkte, und wenn zufällig ein Körper auftrat, dessen Schmelzpunkt sich dem von Schwebel bezw. Bischoff und Hausdörfer angegebenen von 166°—168° näherte, oder sogar ihm gleichkam, so veränderte sich derselbe bei weiterem Umkrystallisiren wieder um ein ganz Beträchtliches.

Da ich somit durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser keinen Körper von constanter Zusammensetzung erhalten konnte und inzwischen constatirt hatte, dass die entstandenen Produkte salzartig gebundenes p-Toluidin enthalten, so verfuhr ich in der Folge so, dass ich das Rohprodukt mit einem Ueberschuss von 5procent. Sodalösung schwach erwärmte, das hierbei in reichlicher Menge unter CO_2-Entwicklung ausgeschiedene p-Toluidin abfiltrirte und das Filtrat mit Essigsäure ansäuerte.

Auf diese Weise erhielt ich regelmässig einen weissen krystallisirten Körper vom Schmelzp. 174°, der sich aus heissem Aether unverändert umkrystallisiren liess und in verdünnten Alkalien und verdünnten Mineralsäuren leicht löslich

war. Bei der Analyse gaben Präparate von verschiedenen Ansätzen die folgenden Zahlen:

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C =	66,00	66,70	65,85	65,70	—	—
H =	7,54	7,25	7,88	7,79	—	—
N =	—	—	—	—	8,70	8,62

Zu dem nämlichen Körper kam ich unter obigen Bedingungen auch, wenn ich 1 Mol. Monobromessigsäure und 2 Mol. p-Toluidin, 1 Mol. Monochloressigsäure, 1 Mol. p-Toluidin und 1 Mol Chinolin, 1 Mol. monochloressigsaures Natrium und 1 Mol. p-Toluidin, oder 1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. p-Toluidin ohne Lösungsmittel erhitzte.

Ferner haben auch die Dauer des Erhitzens, bezw. die Temperatur, nur insofern Einfluss auf die Ergebnisse, als bei kürzerem Erhitzen wenig p-Toluidin in Reaction tritt, und beim Erhitzen auf dem Wasserbade (statt über freier Flamme) neben dem Körper vom Schmelzp. 174° in grösserer Menge ein sich ähnlich verhaltendes Produkt vom Schmelzp. 145° erhalten wird.

War zwar aus den obigen Analysen-Resultaten zu ersehen, dass der Körper vom Schmelzp. 174° noch keinen Anspruch auf völlige Reinheit machen kann, so ergab sich daraus doch, dass derselbe keinesfalls freie p-Tolylimidodiessigsäure ist, wie es Bischoff's und Hausdörfer's Auffassung des Schwebel'schen Körpers vom Schmelzp. 166°—168° zunächt nahegelegt hatte.

Berechnet für p-Tolylimidodiessigsäure $\left(CH_3.C_6H_4N\begin{matrix}.CH_2.COOH\\.CH_2.COOH\end{matrix}\right)$

C = 59,19 %
H = 5,83 „
N = 6,28 „.

Bald kam auch noch ein anderer Umstand hinzu. Der Körper gab nämlich auffallender Weise mit Chloroform und Kalilauge eine äusserst heftige Isonitril-Reaction; es war daher anzunehmen, dass er ein primäres Amin enthalte in einer Form, welche ein Freiwerden desselben mit Kalilauge gestattet. In dieser Richtung untersucht, zeigte der Körper folgendes Verhalten:

Wenn man ihn — er war, wie oben gesagt, aus einer Sodalösung nach Abspalten von p-Toluidin durch Essigsäure ausgefällt worden — abermals mit Sodalösung behandelte, so spaltete sich wiederum p-Toluidin ab. Aus der vom p-Toluidin abfiltrirten Lösung fiel jetzt mit Säuren nicht mehr der Körper vom Schmelzp. 174° aus, sondern entweder gar kein Niederschlag, oder Produkte von niederen Schmelzpunkten, z. B. 145° (vergl. oben). Diese spalteten ihrerseits beim Behandeln mit Sodalösung abermals p-Toluidin ab, worauf dann aus dem Filtrat mit Säure kein Niederschlag mehr zu erhalten war.

Es galt nun, einerseits eine Erklärung zu suchen für den Umstand, dass die vollständige Eliminirung des p-Toluidins erst bei wiederholter Behandlung mit Sodalösung erfolgte, andererseits die Säure zu isoliren, an welche das p-Toluidin gebunden war. Leider war nur in ersterer Beziehung ein Erfolg zu verzeichnen.

Wenn nämlich der Körper vom Schmelzp. 174° mit 5 procent. Sodalösung in geringem Ueberschuss leicht erwärmt wird, bis sich eben eine Trübung durch Oeltröpfchen zeigt, dann die Lösung einige Zeit stehen bleibt, und noch vor völligem Erkalten filtrirt wird, so bleibt ein Theil des p-Toluidins in gelöster Form zurück, und es findet dann bei vorsichtigem Zusatz von Säure eine theilweise Regenerirung des Körpers vom Schmelzp. 174° statt. Wird jedoch die nur leicht (bis eben zur Abscheidung von Oeltröpfchen) erwärmte Sodalösung mit einem Glasstabe gerührt oder auch nur heftig geschüttelt, so wird eine vollständige Abscheidung von p-Toluidin herbeigeführt, und aus dem Filtrat fällt dann mit Säuren kein Niederschlag mehr. — Gleichfalls bleibt der Niederschlag aus, wenn die Sodalösung nach dem Erwärmen mit Aether ausgeschüttelt wird, wobei das freigewordene p-Toluidin in den Aether geht. Man muss daher wohl die Rückbildung des Körpers vom Schmelzp. 174° als eine unter dem Einfluss des noch vorhandenen p-Toluidins erfolgende Salzbildung auffassen.

Ohne Erfolg waren, wie schon erwähnt, die Versuche, die Säure zu ermitteln, an welche das p-Toluidin im Körper vom Schmelzp. 174° gebunden ist. Mit Säuren war — auch bei möglichster Concentration — kein Niederschlag zu erhalten; auch Extractionsverfahren, bei welchen die angesäuerte Lösung

mit verschiedenen Mitteln behandelt wurde, führten zu keinem Ziele, sofern nach Abdunsten des Extractionsmittels nur eine bräunliche, stechend riechende, offenbar in Zersetzung befindliche Masse zurückblieb, mit welcher nichts anzufangen war. Es mussten daher die diesbezüglichen Untersuchungen schliesslich als aussichtslos aufgegeben werden.

Es bestehen somit zwischen den Ergebnissen vorliegender Untersuchungen und denen der Untersuchungen von Schwebel, bezw. Bischoff und Hausdörfer verschiedentliche Differenzen. Ein Körper vom Schmelzp. 166°—168°, wie jene angeben, ist aus dem Rohprodukt nur zufällig und nicht als stabiles Produkt zu erhalten. Andererseits enthält zwar die durch Behandlung des Rohproduktes mit Soda zu gewinnende Substanz vom Schmelzp. 174° das p-Toluidin in salzartiger Bindung, es haben sich aber keine Anhaltspunkte ergeben dafür, dass sie das saure p-Toluidinsalz einer p-Tolylimidodiessigsäure ist, welch' letztere nach den von Bischoff und Hausdörfer darüber angeführten Bemerkungen sich der Auffindung nicht hätte entziehen können.

Vergleich von drei auf verschiedenen Wegen dargestellten p-Toluidoessigsäuren.

Zum Gegenstand weiterer Untersuchungen wurde nunmehr die Frage gemacht, ob der bei der Condensation von Monochloressigsäure und p-Toluidin aus der Mutterlauge auskrystallisirende Körper vom Schmelzp. 116°—118°, den Schwebel zuerst gefunden hat und der von Bischoff und Hausdörfer als wirkliches p-Tolyglycin charakterisirt wurde, identisch ist mit der durch Verseifung des p-Tolylglycinäthylesters entstehenden p-Toluidoessigsäure, und wie das Verhältniss derselben zu der von W. Sieber erhaltenen p-Toluidodoessigsäure vom Schmelzp. 132° aufzufassen ist.

1. p-Toluidoessigsäure aus Monochloressgsäure und p-Toluidin.

Nachdem die Krystallmasse, welche aus der Condensationslösung nach mehrstündigem Stehen ausfiel und aus welcher der Körper vom Schmelp. 174° hervorging, abgesaugt war, krystallisirte aus der Mutterlauge nach ein- bis zweitägigem Stehen

in kleinen, undeutlichen Platten ein gelblicher Körper, der als Rohprodrukt um 120°—127° schmolz. Dieser Körper spaltete mit Sodalösung kein p-Toluidin ab, sondern blieb sich auch nach öfters wiederholter Behandlung mit Sodalösung und Ausfällen mit Mineralsäure oder Essigsäure stets gleich. Er war leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, unlöslich in kaltem Wasser und liess sich aus warmem Benzol schön krystallisirt erhalten. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes lag bei 120°—121°.

2. Darstellung des p-Toluidoessigsäureäthylesters und seine Verseifung.

Bei der Darstellung des Esters wurde nach der Angabe von P. J. Meyer[1]) bezw. von Bischoff und Hausdörfer[2]) verfahren.

88 Grm. p-Toluidin wurden mit 50 Grm. Monochloressigsäureäthylester eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Eintreten einer heftigen Reaction zu bemerken war. Der entstandene Krystallkuchen wurde zur Entfernung des salzsauren p-Toluidins mit warmem Wasser durchgewaschen und der hierbei als braunes Oel sich abscheidende Ester, der beim Erkalten wieder erstarrte, fractionirt. Der zwischen 260°—282° übergehende Antheil wurde für sich aufgefangen, das beim Erkalten erstarrte Destillat durch Waschen mit wenig Aether von einer rothen Verunreinigung befreit und die nun fast farblose Krystallmasse durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol vollends gereinigt. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes wurde etwas höher gefunden, als Meyer bezw. Bischoff und Hausdörfer angeben, nämlich zu 52°—53°, statt 48°—49°.

Dieser Ester wurde nun genau nach Angabe von Bischoff und Hausdörfer verseift. Er wurde mit concentrirter wässriger Kalilauge im Wasserbad bis zur klaren Lösung erhitzt. Zu der erkalteten Flüssigkeit wurde nach Vorschrift von Bischoff und Hausdörfer Salzsäure zugegeben bis zur eben eintretenden Neutralisation bei beginnender Tropäolinreaction. Der hierbei ausfallende Niederschlag erwies sich jedoch bei näherer Untersuchung nicht als die freie Säure, sondern

---

[1]) Ber. 8, 1158. [2]) Das. 25, 2280.

als ein Kaliumsalz derselben, bezw. ein Gemisch von Kaliumsalz und freier Säure. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei 115°—118°; sie war, wie Bischoff und Hausdörfer für die so erhaltene Säure angeben, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, während thatsächlich die reine freie Säure in kaltem Wasser unlöslich ist. Es liegt daher die Vermuthung sehr nahe, dass Bischoff und Hausdörfer bei ihrer Esterverseifung nicht die freie Säure, sondern ein Kaliumsalz derselben, oder wenigstens ein Gemisch von Kaliumsalz mit wenig freier Säure vor sich hatten. — Um die Säure frei zu erhalten, wurde Salzsäure bis zur völligen Lösung des Niederschlages zugegeben, und dann ein Ueberschuss einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natrium hinzugefügt. Die hierbei ausfallende Säure verhielt sich nach Krystallisation und Löslichkeit ganz wie die durch Condensation von Monochloressigsäure und p-Toluidin dargestellte, und schmolz auch wie diese bei 120°—121°.

3. Darstellung der p-Toluidoessigsäure aus dem Nitril des Anhydroformaldehyd-p-Toluidins.

Das Nitril wurde in einer Operation erhalten, indem die ätherische Lösung von 1 Mol. p-Toluidin mit einer solchen von 4 Mol. absoluter Blausäure versetzt, und dazu unter Kühlung 1 Mol. Formaldehyd zugetropft wurde. Das Säureamid wurde aus dem Nitril durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Nitril und Säureamid hatten vollkommen die von Sieber[1]) angegebenen Eigenschaften.

Die Verseifung des Säureamids geschah zunächst mit alkoholischer Kalilauge; die daraus resultirende Säure hatte die von Sieber beschriebene Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt lag jedoch bei 121°; auch zeigte die auf diesem Weg erhaltene Säure entgegen der Angabe Sieber's eine sehr gute Haltbarkeit. Da Sieber für seine Säure dem Schmelzp. 132° angiebt, so wurde nunmehr die Verseifung genau nach dessen Angabe mit Salzsäure vorgenommen, und zwar wurde hier ausser dem selbst erhaltenen auch ein im hiesigen Laboratorium noch vorhandenes

[1]) S. a. Inaug.-Dissert., Erlangen 1897.

seinerzeit von Sieber selbst dargestelltes Säureamid benutzt. Auch die auf diese Art erhaltene Säure zeigte den Schmelzp. 120°—121°.

Nebeneinander erhitzt, schmolzen alle drei auf den angegebenen Wegen hergestellten Säuren in ganz gleicher Weise bei derselben Temperatur; bei langsamem Erhitzen bei 120°, bei rascherem etwas höher, gegen 124°. Auch die Temperatur des Wiedererstarrens war bei allen dieselbe.

Entgegen der Angabe von Bischoff und Hausdörfer war mit allen diesen drei Säuren in der Kalischmelze eine Indigobildung auf keine Art zu erhalten, was mit der Beobachtung von K. Heumann übereinstimmt, dass reines p-Tolylglycin keinen Indigo liefere.[1])

Zusammenfassung der Ergebnisse vorstehender Untersuchungen über p-Toluidoessigsäure.

Bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf p-Toluidin entsteht in der Hauptmenge nicht die p-Toluidoessigsäure, sondern ein Körper vom Schmelzp. 174°, welcher das p-Toluidinsalz einer Säure ist, die in Folge ihrer ungemein grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit nicht gefasst und bestimmt werden konnte. In bedeutend geringerer Menge entsteht dabei das eigentliche Glycin, welches völlig identisch ist mit der durch Verseifung des Aethylesters gewonnenen, sowie mit der aus dem Nitril des Anhydroformaldehyd-p-Toluidins entstehenden p-Toluidoessigsäure.

II. Untersuchungen über o-Toluidoessigsäure.

Es war nunmehr von Interesse, zu sehen, ob sich bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Ortho-Toluidin ähnliche Schwierigkeiten ergeben würden, wie beim Para-Toluidin. Auf Anregung des Hrn. Dr. Rohde unternahm ich es daher, die o-Toluidoessigsäure durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf o-Toluidin herzustellen und des Vergleiches wegen die Darstellung der nämlichen Säure auch auf dem Wege der Blausäureanlagerung und Verseifung aus Anhydroformaldehyd-o-Toluidin zu versuchen.

---

[1]) Ber. 24, 1346.

Die Darstellung des o-Tolylglycins aus Monochloressigsäure und o-Toluidin ist zuerst ausgeführt worden von G. Staats,[1]) welcher dasselbe als einen in gelblich oder röthlich weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 149°—150° beschreibt.

Die Säure ist ferner erwähnt von Bischoff und Nastvogel,[2]) welche sie durch Erhitzen von 100 Grm. Monochloressigsäure mit 120 Grm. essigsaurem Natrium und 100 Grm. o-Toluidin in 120 Ccm. Wasser erhielten und ebenfalls den Schmelzp. 149°—150° dafür angeben.

Auf dem Wege der Verseifung des entsprechenden Nitriles wurde diese Säure bisher noch nicht dargestellt.

A) Darstellung der Säure aus Monochloressigsäure und o-Toluidin.

Es wurde hierbei in derselben Weise vorgegangen, wie bei der Darstellung der p-Toluidoessigsäure; namentlich wurde der Analogie wegen (auch später bei den betreffenden Propionsäuren) die Anwendung von Wasser beibehalten. 57,5 Grm. o-Toluidin wurden mit 25 Grm. Monochloressigsäure und 800 Ccm. Wasser drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. — Das aus der klaren Lösung nach mehrstündigem Stehen auskrystallisirte Rohprodukt bestand aus schmutzig-grauen Blättchen vom Schmelzp. 163°—165°. Dieselben wurden zunächst mit einer Lösung von doppelkohlensaurem Natrium unter leichtem Erwärmen behandelt, wobei sie ohne Abscheidung von o-Toluidin bis auf geringe Verunreinigungen sich lösten. Nach dem Erkalten und Filtriren fiel aus der Lösung mit 20 procent. Salzsäure ein pulveriger, stark violettstichiger Niederschlag, der sich in mehr Salzsäure wieder löste. Bei Zugabe einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium fiel aus der salzsauren Lösung ein sehr reichlicher Niederschlag von gleichem Aussehen wie der erste; sein Schmelzpunkt war 155°—158°. Nach nochmaliger gleicher Behandlung war der Schmelzp. 155°. Aus verdünntem warmen Alkohol (auch durch Lösen in 96 procent. Alkohol und Ausfällen mit Wasser) liess sich

[1]) Ber. **13**, 137. [2]) Das. **22**, 1787.

der Körper in schönen, leicht violett gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 149°—150° erhalten. Bei weiterem Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Der die Eigenschaften einer Säure zeigende Körper ist unlöslich in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Analysen eines über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Produktes ergaben folgendes Resultat:

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.COOH$:	Gefunden:
C = 65,45	65,42 %
H = 6,66	7,00 „
N = 8,48	7,52 „.

Es lag somit die o-Toluidoessigsäure vor.

Bemerkenswerth ist, dass die Condensation von Monochloressigsäure und o-Toluidin in directem Gegensatz zum p-Toluidin ohne complicirte Salzbildungen verläuft[1]) und in fast quantitativer Ausbeute zum Glycin führt.

B) o-Toluidoessigsäure aus dem Nitril.

1. Das Nitril.

Das Nitril wurde in einer Operation dargestellt. Die 1 Mol. entsprechende Menge o-Toluidin wurde mit 4 Mol. absoluter Blausäure übergossen und unter Eiskühlung die für 1 Mol. berechnete Menge der käuflichen 40 procent. Lösung von Formaldehyd zugetropft. Nach Wegdunsten der Blausäure wurde das Nitril mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und das nach Abdunsten des Aethers resultirende Oel mehrere Tage in ein Vakuum von 600 Mm. gebracht. Aber weder hier, noch durch Einstellen in Kältemischungen, auch nicht nach Ausziehen mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung allenfalls noch vorhandenen o-Toluidins gelang es, den Körper fest zu erhalten; er blieb ein dickflüssiges, leicht gebräuntes Oel. Ich habe daher auf eine Analyse desselben verzichtet, und seine Constitution durch die Art der Herstellung, sowie durch seine Verseifbarkeit zum entsprechenden Säureamid als festgestellt betrachtet.

---

[1]) Aus der Mutterlauge war keine Krystallisation mehr zu erhalten.

2. Das Säureamid.

Das obige Nitril wurde in die achtfache Menge concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen. Nach einigen Stunden war die Verseifung beendet. Die Reactionsflüssigkeit wurde nun in Wasser gegossen und mit Natronlauge übersättigt. Dabei fiel ein meergrüner Niederschlag, der bei ca. 140° schmolz. Derselbe erwies sich als leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, ziemlich schwer löslich in Aether. Umkrystallisiren liess sich die Substanz am besten aus heissem Wasser, aus welchem sie im Gegensatz zur Art der Abscheidung aus anderen Mitteln fast ungefärbt in schönen Nädelchen krystallisirte. Der Schmelzpunkt wurde auch nach dem Umkrystallisiren zu 140° gefunden.

Die Analyse des über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CONH_2$:	Gefunden:
C = 65,85	65,62 %
H = 7,31	7,50 „
N = 17,07	17,34 „.

3. Die Säure.

Die Verseifung des Säureamides zur Säure geschah durch Erhitzen des ersteren auf dem Wasserbade mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge NaOH in 10 procent. wässriger Lösung. Nach 20 Minuten war unter reichlicher Ammoniakentwicklung klare Lösung zu einer violetten Flüssigkeit eingetreten. Diese Lösung wurde nun mit 20 procent. Salzsäure vorsichtig versetzt, der reichlich fallende Niederschlag in mehr Salzsäure gelöst und daraus mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt dieses Produkts lag bei 150°; es besass denselben Violettstich wie das Condensationsprodukt aus Monochloressigsäure und o-Toluidin, und glich demselben auch in allen seinen übrigen Eigenschaften. Aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, schmolz es zugleich mit jenem bei 149°—150° bei ganz langsamem Erhitzen.

Die zum Ueberfluss noch ausgeführten Analysen bestätigten die Identiät:

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,45	65,16 %
H = 6,66	6,89 „
N = 8,48	8,84 „.

Es ist somit nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf p- bezw. o-Toluidin nur bei para-Toluidin sich Schwierigkeiten ergeben, während bei ortho-Toluidin die Reaction normal verläuft.

Die o-Toluidoessigsäure gab in der Kalischmelze die Indigoreaction mit schönem Stich ins Grüne.

Untersuchungen über α-p- und α-o-Toluidopropionsäure.

Auf Anregung des Hrn. Dr. Rohde unternahm ich es nunmehr, parallele Versuche über Darstellung und Verhalten der α-p- und α-o-Toluidopropionsäure vorzunehmen, um festzustellen, wie sich die Verhältnisse hier gestalten.

Zu diesem Zwecke wurde p- bezw. o-Toluidin mit α-Brompropionsäure kondensirt und zum Vergleiche mit den dadurch erhaltenen Säuren die nämlichen Säuren durch Darstellung und Verseifung der entsprechenden Nitrile zu gewinnen gesucht.

Aus p- bezw. o-Toluidin und α-Brompropionsäure wurden diese Säuren bisher noch nicht dargestellt. Dagegen sind sie von Ferd. Tiemann und R. Stephan[1]) durch Verseifung des durch Einwirkung von p- bezw. o-Toluidin auf das Cyanhydrin des Acetaldehydes entstandenen Nitriles gewonnen worden. Ferner hat Wormser[2]) die α-p-Toluidopropionsäure durch Verseifung des Nitriles aus Anhydroäthylaldehyd-p-Toluidin erhalten.

Tiemann und Stephan beschreiben das Nitril der α-p-Toluidopropionsäure als farblose Blättchen vom Schmelzp. 81°—82°, das Säureamid als glatte Nadeln vom Schmelzp. 145°, und die Säure als farblose Blättchen vom Schmelzp. 152°, die nach einiger Zeit gelb werden. Wormser bestätigt den Schmelzpunkt des Nitriles, giebt aber für das Säureamid den Schmelzp. 143° und für die Säure den um 12° abweichenden Schmelzp. 164° an.

[1]) Ber. 15, 2037, bezw. Jahresber. 1882, S. 823.
[2]) S. Inaug.-Dissert., Basel 1895, S. 28 u. 29.

Das Nitril der α-o-Toluidopropionsäure beschreiben Tiemann und Stephan als einen zunächst öligen, nach Entfernung noch beigemischten freien o-Toluidins aber fest erhaltenen Körper vom Schmelzp. 72°—73°, welcher bei der Verseifung das Säureamid in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 125° und die Säure als weisse krystallinische Masse ergab; einen Schmelzpunkt geben sie für die Säure nicht an. G. Gerson, welcher die o-Toluidopropionsäure ebenfalls erwähnt,[1]) erhielt sie statt der o-Toluidoisobernsteinsäure beim Kochen des o-Toluidoisosuccinaminsäureäthyläthers mit Kalilauge, und beschreibt sie als weisse Nadeln vom Schmelzp. 116°.

I. α-p-Toluidopropionsäure.

A) Darstellung durch Einwirkung von α-Brompropionsäure auf p-Toluidin.

28 Grm. p-Toluidin wurden mit 20 Grm. α-Brompropionsäure und 400 Ccm. Wasser drei Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Das nach dem Erkalten in schönen Blättchen mit leichtem Stich ins Strohgelbe auskrystallisirende Produkt schmolz bei 157°. Es wurde abgesaugt und mit Sodalösung behandelt, worin es sich in der Kälte leicht und völlig unter Kohlensäureentwicklung löste. Aus dieser Sodalösung fiel auf Zugabe von Salzsäure ein weisser Niederschlag, der sich in mehr Salzsäure wieder löste. Eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natrium fällte hieraus einen fast rein weissen Niederschlag, der bei 157° schmolz, und bei nochmaliger gleicher Behandlung seinen Schmelzpunkt nicht änderte. Der Körper liess sich am besten durch Lösen in 96 procent. Alkohol und Ausfällen mit Wasser (beim Erhitzen trat eine geringe Zersetzung unter Auftreten eines esterartigen aromatischen Geruches ein) umkrystallisiren, und wurde so in schönen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die bei 158° schmolzen. Diese Säure ist leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol, heissem Wasser, verdünnten Alkalien und Mineralsäuren, dagegen fast vollständig unlöslich in kaltem Wasser. Beim Aufbewahren nahm sie, ohne sich sonst zu ändern, einen deutlichen

[1]) Jahresber. 1886, S. 1320, und Ber. 19, 2966.

Stich ins Strohgelbe an. Die Analyse stimmte für (α-p-) Toluidopropionsäure:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$ $CH_3.CH.COOH$:	Gefunden für ein über concentr. Schwefelsäure getrocknetes Präparat:
C = 67,04	66,97 %
H = 7,26	7,38 „
N = 7,82	7,96 „ .

Das aus der Mutterlauge der rohen α-p-Toluidopropionsäure nach längerem Stehen noch auskrystallisirende Produkt war lediglich bromwasserstoffsaures p-Toluidin. Die Reaction verlief glatt und der Ausbeute nach fast quantitativ.

Ein etwas veränderter Versuch, wobei 1 Mol. α-Brompropionsäure mit 2 Mol. p-Toluidin ohne Wasser auf dem Wasserbad erhitzt wurde, lieferte nach Ausziehen des entstandenen Krystallkuchens mit warmer 6 procent. Sodalösung dieselbe Säure in einer um ein Geringes kleineren Ausbeute.

B. Darstellung aus dem Nitril.

1. Das Nitril.

Zu der ätherischen Lösung von 43 Grm. p-Toluidin wurden 50 Grm. absolute Blausäure gebracht und unter Kühlung 22 Grm. Acetaldehyd (auf je 1 Mol. p-Toluidin und Acetaldehyd ungefähr 4 Mol. Blausäure berechnet) zugetropft. Nach dem Wegdunsten der Blausäure und des Aethers hinterblieb ein gelblicher Krystallbrei, der bald fast völlig erstarrte. Die Masse wurde nun mit sehr wenig Alkohol durchgesaugt, die derben Krystallmassen in Aether gelöst und Petroläther bis zum Eintritt leichter Trübung zugegeben. Aus dieser Lösung krystallisirte das Nitril in derben, schwach gelbstichigen plattenförmigen Krystallen, welche bei 81° schmolzen[1]). Bei rascherem Auskrystallisiren wurde derselbe Körper auch in Form prismatischer Nadeln erhalten, welche sich jedoch durch abermaliges Auflösen und langsameres Krystallisirenlassen leicht in die Platten überführen liessen.

[1]) In Uebereinstimmung mit den Angaben von Tiemann und Stephan, sowie von Wormser (vergl. oben).

Als Mutterlauge des Nitriles hinterblieb eine stark gelbgefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch weiteren Zusatz von Petroläther ein Oel gefällt wurde. Um dieses Produkt zu isoliren, wurde die ursprüngliche Mutterlauge mit verdünnter (etwa 10 procent.) Salzsäure ausgeschüttelt, wobei das Oel in dieselbe überging. Wurde nun die gelbe Salzsäurelösung mit Natronlauge übersättigt, so fiel daraus ein krystallinischer gelbrother Körper, der, mit wenig Salzsäure erwärmt, eine krystallisirende Salzsäureverbindung abschied; dieselbe dissociirte jedoch bereits wieder durch Zusatz von Wasser. Der neue Körper schmolz bei ca. 73° und liess sich aus heissem Ligroin umkrystallisiren. Weitere Versuche damit wurden jedoch wegen Mangel an Zeit abgebrochen.

Das über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Nitril (Schmelzp. 81°) gab bei der Analyse folgende Resultate:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$ $CH_3.CH.CN$:	Gefunden:
C = 75,00	75,13 %
H = 7,50	7,62 „
N = 17,50	17,89 „.

2. Das Säureamid.

Das Nitril wurde durch Eintragen in die achtfache Menge concentrirter Schwefelsäure, worin es sich sehr langsam löste, verseift. Die Verseifung war in 24 Stunden beendet. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und das Amid mit Natronlauge gefällt. Dabei war der gleiche esterartig aromatische Geruch zu bemerken, wie beim Umkrystallisiren der durch Condensation dargestellten Säure (vergl. oben). Das Amid liess sich am besten aus heissem Wasser umkrystallisiren. Es wurde auf diese Weise in elastischen, fast quadratischen, glänzenden Blättchen von hellgelblicher Farbe gewonnen, welche bei 144° schmolzen.

Die Analyse der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$ $CH_3.CH.CONH_2$:	Gefunden:
C = 67,41	67,25 %
H = 7,86	7,95 „
N = 15,73	15,81 „.

3. Die Säure.

Die Verseifung des Säureamides wurde durch Erwärmen mit etwas überschüssiger verdünnter alkoholischer Kalilauge bewerkstelligt, und war unter starker Ammoniakentwicklung in ungefähr einer halben Stunde beendet. Die resultirende Lösung wurde bis zum Wiederlösen des ausfallenden Niederschlages mit Salzsäure versetzt. Mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natrium fiel daraus die Säure als reichlicher, fast rein weisser Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene Säure war in Bezug auf Löslichkeit und sonstige Beschaffenheit (fast farblose, glänzende Blättchen, die beim Aufbewahren ebenfalls leichten Gelbstich bekamen) identisch mit der durch Einwirkung von α-Brompropionsäure auf p-Toluidin entstandenen Säure. Bei gleichzeitigem Erhitzen der beiden Säuren war auch der Schmelzp., 158°, der gleiche.

Ein über concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Präparat ergab bei der Analyse:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$	Gefunden:
$CH_3.CH.COOH$:	
C = 67,04	66,94 %
H = 7,26	7,50 „
N = 7,82	8,05 „.

Es gelang also, durch Einwirkung von α-Brompropionsäure auf p-Toluidin — und zwar hier im Gegensatz zur Monochloressigsäure ohne Complication und fast quantitativ —, sowie auch auf dem Wege der Darstellung und Verseifung des entsprechenden Nitriles zur gleichen Säure, der α-p-Toluidopropionsäure:

$$CH_3.C_6H_4.NH.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\cdot}{CH}}.COOH$$

zu kommen.

II. α-o-Toluidopropionsäure.

Auf gleiche Weise wurde nunmehr auch zur Darstellung der α-o-Toluidopropionsäure geschritten.

A) Darstellung durch Einwirkung von α-Brompropionsäure auf o-Toluidin.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst ganz in analoger Weise wie bei der α-p-Toluidopropionsäure verfahren, indem hier 28 Grm. o-Toluidin mit 20 Grm. α-Brompropionsäure und 400 Ccm. Wasser am Wasserbade drei Stunden lang unter häufigem Umschütteln erhitzt wurden.

Da aber auf diesem Wege kein befriedigendes Resultat zu erreichen war,[1]) wurden obige Mengen von o-Toluidin und α-Brompropionsäure direct miteinander ohne irgend ein Lösungsmittel auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich rasch eine feste Krystallmasse bildete. Nach ungefähr zweistündigem Erhitzen wurde das entstandene Produkt abgesaugt, mit wenig Alkohol von der Hauptmasse des nicht in Reaction getretenen o-Toluidins zu befreien gesucht, und durch Erhitzen mit wenig Wasser auf 80°—90° einerseits die gebildete Säure in Lösung, andererseits das noch vorhandene o-Toluidin zur Abscheidung gebracht; letzteres wurde dann durch Filtriren durch ein nasses Filter entfernt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, den Körper toluidinfrei in schönen farblosen kleinen Nadeln zu erhalten, welche sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure, unschwer löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser waren und bei 118° schmolzen. (Das bisher angewendete Verfahren: Ausziehen mit Sodalösung und Fällen mit Salzsäure und essigsaurem Natrium führte bei dieser Säure wegen deren grosser Löslichkeit in Salzsäure und Essigsäure zu keinem Resultat.)

Die Ausbeute war im Verhältniss zu der fast quantitativen Ausbeute bei der α-p-Toluidopropionsäure eine schlechte. Eine Bildung von complicirten Salzen war jedoch nicht zu beobachten; es zeigte sich lediglich, dass die Einwirkung der beiden Componenten eine langsame ist, und in Folge der hierdurch begünstigten Zersetzung von α-Brompropionsäure nach der Beendigung der Reaction ziemlich beträchtliche Mengen von unverändertem o-Toluidin zurückbleiben. In geradezu um-

[1]) Trotz längeren Stehenlassens erfolgte keine Abscheidung, und Zusatz von Alkali liess lediglich unverändertes o-Toluidin ausfallen.

gekehrtem Verhältniss zur Monochloressigsäure gab also die α-Brompropionsäure mit o-Toluidin schlechtere Ausbeuten als mit p-Toluidin, ein Verhältniss, welches bei der Herstellung der α-o-Toluidopropionsäure aus dem Nitril in gleicher Weise zu Tage trat.

Analysen eines über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Präparates stimmten zur Identität:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$ $CH_3.CH.COOH$:	Gefunden:
C = 67,04	67,44 %
H = 7,26	7,51 „
N = 7,82	8,18 „.

B) α-o-Toluidopropionsäure aus dem Nitril.

1. Das Nitril.

Zu einer ätherischen Lösung von 43 Grm. o-Toluidin wurden 50 Grm. absolute Blausäure gebracht und unter Kühlung 22 Grm. Acetaldehyd zutropfen gelassen. Beim Wegdunsten der Blausäure und des Aethers hinterblieb ein weisser Salzkuchen. Derselbe wurde mit sehr wenig Alkohol durchgesaugt und in heissem Benzin gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich zwei verschiedene Krystallisationen ab, farblose kleine Nadeln und farblose plattenförmige Krystalle. Erstere schmolzen bei 80°, letztere bei 96°.

Wie bei der Darstellung des Nitriles der α-p-Toluidopropionsäure (vergl. oben) waren also auch hier zwei verschiedene Körper entstanden, nur dass hier der neben dem eigentlichen Nitril entstandene Körper deutlicher auftrat, nicht nur in Bezug auf Krystallform, sondern namentlich auch hinsichtlich der Menge; denn hier waren die beiden Körper in fast gleicher Menge entstanden.

Um durch die Analyse feststellen zu können, welcher von beiden Körpern das eigentliche Nitril ist, musste zunächst eine Trennungsmethode gefunden werden. Ein Trennungsversuch durch Lösen in Ligroin hatte nur scheinbar einen Erfolg; es krystallisirten zwar hier nur Nadeln aus, aber bei genauerer Untersuchung konnten in dem Krystallisat neben kleineren Nadeln auch etwas grössere, mehr prismatische, beobachtet

werden. Bei einer mechanischen Trennung einiger Krystallindividuen beider Formen erwies sich auch wirklich der Verdacht einer Umwandlung der Platten in prismatische Nadeln gerechtfertigt, indem diese letzteren den Schmelzpunkt 96°, die kleineren Nadeln aber den Schmelzpunkt 80° — 81° zeigten. In der That waren diese prismatischen Nadeln durch Umkrystallisiren aus Aether, ohne sich sonst zu ändern, wieder in Platten umzuwandeln, ähnlich, wie das Nitril der α-p-Toluidopropionsäure in Platten und in prismatischen Nadeln krystallisirend zu erhalten war.

Bei weiteren Versuchen fand sich in verdünnter (20 procent.) Salzsäure ein Mittel, durch welches sich die beiden Körper, und zwar quantitativ, trennen liessen. Es lösen sich darin nämlich die kleinen Nadeln auf, während die grösseren, prismatischen Nadeln, bezw. die damit identischen Platten, auch in gepulvertem Zustand und bei leichtem Erwärmen gänzlich ungelöst bleiben. Die feinen Nadeln werden aus ihrer Salzsäurelösung schon durch Wasser wieder ausgefällt, daher beim Filtriren die ungelösten Krystalle mit Salzsäure nachgewaschen werden müssen. Am besten wird jedoch die Salzsäurelösung der feinen Nadeln durch Natronlauge zersetzt. Der hierbei ausfallende Niederschlag lässt sich durch Lösen in wenig Aether, worin er sehr leicht löslich, in Gestalt von Nadeln vom Schmelzp. 81° erhalten. Der in Salzsäure unlösliche Körper krystallisirt aus Aether in Platten vom Schmelzp. 96°.[1])

Bei Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure gaben so-

---

[1]) Die Trennung der beiden Körper mit 20 procent. Salzsäure verläuft nicht unter allen Umständen ohne Nebenerscheinungen. Wenn man zu wenig Salzsäure anwendet, so findet, namentlich, wenn zugleich mehr als nur ganz leicht erwärmt wird, unter plötzlichem Erstarren der ganzen Lösung die Ausscheidung einer Salzsäure-Verbindung statt, welche durch vorsichtige Zugabe von mehr und verdünnterer Salzsäure bei Wasserbad-Wärme wieder in Lösung gebracht werden muss. Verarbeitet man jedoch grössere Mengen (ca. 20 Grm.), so muss, um die Salzsäure-Verbindung zu lösen, bei sehr viel Flüssigkeit lange auf dem Wasserbad erhitzt werden, und dann kommt es vor, dass sich der Körper zersetzt.

Bemerkenswerth dürfte auch sein, dass die Anwendung von ca. 12 procent. statt absoluter Blausäure bei Darstellung des Nitriles ausschliesslich zum niedriger (81°) schmelzenden Körper führt.

wohl die Nadeln vom Schmelzp. 81°, als auch die Platten vom Schmelzp. 96°, dasselbe Säureamid, nur mit dem Unterschiede, dass beim Eingiessen der Schwefelsäurelösung in Wasser die Lösung der Platten einen intensiven Geruch nach Acetaldehyd abgab, während dies bei der Lösung der Nadeln nicht der Fall war.

Die Nadeln (Schmelzp. 81°) waren, wie die Analyse zeigte, das eigentliche Nitril:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$ $CH_3.CH.CN$:	Gefunden für ein über concentr. Schwefelsäure getrocknetes Präparat:
C = 75,00	74,80 %
H = 7,50	7,56 „
N = 17,50	17,70 „.

Die Analyse der Platten (Schmelzp. 96°) ergab für ein über concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Präparat:

C = 74,73 %
H = 6,90 „
N = 19,33 „.

Nähere Versuche, die Constitution dieses Körpers aufzuklären, wurden unterlassen im Hinblick darauf, dass abgesehen vom grossen Zeitverluste solche Untersuchungen den Rahmen vorliegender Arbeit allzuweit überschritten hätten. Doch glaubt Verf. hier der Vermuthung Raum geben zu dürfen, dass die bei der Herstellung von Nitrilen in einer Operation (nach W. v. Miller und Plöchl) bisher noch nicht beobachtete bezw. beschriebene Bildung eines anderen Körpers neben dem eigentlichen Nitril wohl nicht auf den hier vorliegenden Fall beschränkt sein dürfte.

2. Das Säureamid.

Das Nitril wurde in die achtfache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen, worin es sich langsam löste. Nach 24 Stunden war die Verseifung beendet. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und das Säureamid mit Natronlauge gefällt. Es stellt äusserst kleine, in Aether und Alkohol unschwer lösliche, leicht taubengrau gefärbte Nädelchen dar, welche bei 125° schmelzen.

Die Analysen des Säureamides (das, wie bereits erwähnt, in gleicher Beschaffenheit auch aus dem Produkt vom Schmelzp. 96° erhalten wurde) ergaben:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$ $\cdot$ $CH_3.CH.CONH_2$:	Gefunden für ein über concentr. Schwefelsäure getrocknetes Präparat:
C = 67,41	67,10 %
H = 7,86	8,05 „
N = 15,73	15,95 „.

3. Die Säure.

Das Säureamid wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad mit etwas mehr als der berechneten Menge KOH in verdünnter alkoholischer Lösung verseift. Die Verseifung ging verhältnissmässig langsam vor sich. Erst nach ungefähr vierstündigem Erhitzen konnte sie als beendet angesehen werden. Bei dem Versuche, die gebildete Säure aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren oder Essigsäure zu fällen, zeigte sie (ganz wie die durch Condensation dargestellte Säure, vergl. oben) eine so grosse Löslichkeit, dass sie aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Aether extrahirt werden musste. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb sie als weisse Krystallmasse, welche sich aus heissem Wasser mit sehr wenig Alkohol umkrystallisiren liess, und so in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 118° gewonnen wurde.

In ihren Eigenschaften erwies sie sich als vollständig identisch mit der aus o-Toluidin und α-Brompropionsäure dargestellten Säure.

Eine zum Ueberfluss noch ausgeführte Analyse ergab für ein über concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Präparat:

Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH$ $\cdot$ $CH_3.CH.COOH$:	Gefunden:
C = 67,04	67,00 %
H = 7,26	7,10 „
N = 7,82	8,18 „.

Kurze Zusammenfassung der Hauptergebnisse vorliegender Arbeit.

Der Gedanke an ein isomeres p-Tolylglycin konnte nicht aufrecht erhalten werden, da es gelang, einerseits die Identität der auf den drei besprochenen Wegen dargestellten p-Toluidoessigsäuren nachzuweisen, andererseits den bei der Condensation von Monochloressigsäure und p-Toluidin als Hauptprodukt entstehenden Körper vom Schmelzp. 174° als Salz zu charakterisiren.

Bei der Condensation von Monochloressigsäure und ortho-Toluidin ergaben sich keinerlei Complicationen. Es entsteht vielmehr hier glatt die o-Toluidoessigsäure, welche — mit ganz den nämlichen Eigenschaften — auch aus dem entsprechenden Nitril erhalten werden kann.

Auch bei Anwendung von α-Brompropionsäure traten im Allgemeinen keine Schwierigkeiten auf. Die Complicationen, welche bei der Condensation von Monochloressigsäure und p-Toluidin in so starkem Maasse statthaben, sind also an sich weder durch die Besetzung der Para-Stellung, noch durch die Länge des Fettsäurerestes bedingt.

München, 6. November 1900.

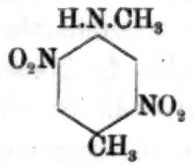
Ueber zwei Dinitromethyl-p-toluidine;

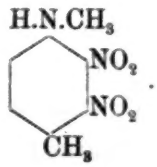
von

Joh. Pinnow.

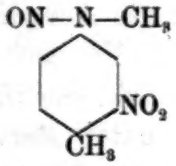
(Zum Theil in Gemeinschaft mit Richard Mayer.)

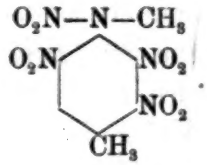
Von zwei früher[1]) beschriebenen Dinitromethyltoluidinen war dem höher schmelzenden (β genannt) Formel I, dem anderen (γ) Formel II zuertheilt worden.

I 

II 

Diese Auffassung gründete sich auf folgende Thatsachen. Beide Substanzen waren erhalten durch schwache Nitrirung des o-Nitrotolylmethylnitrosamins (III), Abspalten der Nitrosogruppe und Trennen des Gemenges mittelst umschichtiger Krystallisation aus Aceton und Chloroform. Durch starke Nitrirung gingen beide in dasselbe Trinitrotolylmethylnitramin (IV) über.

III 

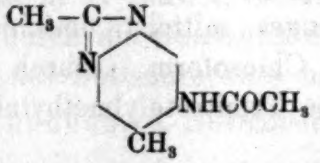
IV 

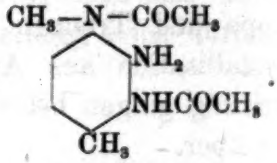
Für dessen Formel war die Beobachtung maassgebend, dass weder o- noch m-Nitrodimethyl-p-Toluidin in concentrirter Schwefelsäure sich weiter nitriren lässt, selbst nicht bei 25° und nach diesem Verfahren pflegt eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Dimethylamidogruppe eingeführt zu werden. Wenn bereits das Vorhandensein einer Nitrogruppe die Einführung einer zweiten in m-Stellung zur Dimethylamidogruppe ausschliesst, um wie viel grösser muss der hindernde Einfluss von zweien sein. Ferner hat Gattermann[2]) gezeigt, dass alkylirte p-Toluidine zwei Nitrogruppen in m-Stellung zum Methyl auf-

[1]) Ber. 30, 841. [2]) Das. 18, 1487.

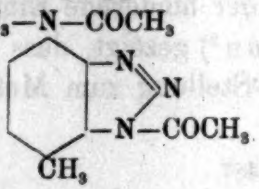
nehmen; der Analogieschluss führt zur obigen Formel für Trinitrotolylmethylnitramin. Für die Vertheilung der beiden möglichen Formeln kamen stereochemische Gründe in Betracht. o-Nitrodimethyltoluidin giebt mit salpetriger Säure neben andern Körpern ein Dinitrodimethyltoluidin, aus welchem durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig β-Dinitromethyltoluidin erhalten wurde. Dass die neue Nitrogruppe die unbegünstigte Nachbarstellung zur ersten einnehmen sollte, ist nicht eben wahrscheinlich. Zudem wird dieses β-Dinitromethyltoluidin schwieriger völlig nitrirt als sein Isomeres, welches dem Angriff der neuen Nitrogruppe mehr Raum bietet. Bewiesen wurden die Formeln durch nachstehende Untersuchung.

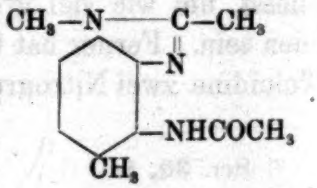
Aus β-Dinitromethyltoluidin lässt Reduktion, Acetyliren, Kochen mit starker Salzsäure, wodurch die beiden benachbarten Acetylamidogruppen condensirt werden, und neue Acetylirung (das dritte Acetyl war bei der letzten Operation abgespalten worden), das N-α-2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol (V) entstehen.

V 

VI 

γ-Diamidomethyltoluidin nimmt beim Acetyliren in wässriger Lösung nur zwei Acetylgruppen (VI) auf. Durch salpetrige Säure wird ein Azimidokörper aus dem Diacetylderivat erhalten (VII). Letzteres muss also unter Berücksichtigung der Zahl der Substituenten eine primäre, eine sekundäre und eine tertiäre Amidogruppe enthalten. Aufkochen mit Eisessig führt das γ-Diacetyldiamidomethyltoluidin unter Wasserabspaltung in ein Benzimidazol über, dem Formel VIII zukommt, da sein Verseifungsprodukt die Isonitrilreaction giebt. Die erste dieser Reactionen erheischt Nachbarstellung der beiden Amidogruppen, die zweite Nachbarstellung von Amido- und Methylamidogruppe.

VII 

VIII 

Zur Darstellung der Dinitromethyltoluidine wird Dimethyl-p-toluidin (33 Grm.) im zehnfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure (183 Ccm.) gelöst, bei 0° bis – 5° mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., die mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure verdünnt ist, nitrirt, das Gemisch in 627 Ccm. Wasser gegossen und bei 15°—20° mit 99 Ccm. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in kleinen Portionen anfangs unter Wasserkühlung versetzt. Ein Viertel der Säure wird sofort hinzugegeben und ferner einige Kryställchen Natriumnitrit. Die salpetrige Säure leitet die Reaction ein, erleichtert dieselbe, da durch Reaction der Salpetersäure, welche ein Methyl verbrennt, immer neue entsteht, und ermöglicht die Verwendung geringerer Mengen Salpetersäure. Man behält die Reaction in der Hand, besonders wenn man öfters umrührt. Wird zu Beginn salpetrige Säure völlig ausgeschlossen, so tritt trotz Verwendung von 255 Ccm. Salpetersäure Reaction erst nach einem Tage ein und die Ausbeute ist wesentlich schlechter. Nach ein oder zwei Tagen wird das Gemisch der Dinitrotolylmethylnitramine abgesaugt, mit Wasser und zweimal mit Aether gewaschen, getrocknet und durch Erhitzen in amylalkoholischer Lösung mit Phenol die in der Seitenkette befindliche Nitrogruppe abgespalten. Dass nicht Nitrosamine vorliegen, zeigt die Indifferenz der Substanz gegen kochende, angesäuerte, alkoholische Anilinchlorhydratlösung[1]). Zur Aufarbeitung kamen 95,7 Grm. Nitramin, 60 Grm. Phenol, 400 Ccm. Amylalkohol und eine Mischung von 10,5 Ccm. concentrirter Schwefelsäure und 30 Ccm. Amylalkohol, die der heissen Lösung zugefügt wird. Nach sechsstündigem gelinden Sieden lässt man erkalten, saugt ab, wäscht mit Alkohol, trocknet und trennt die Dinitromethyltoluidine durch Krystallisation, beginnend mit Aceton. Wenn man stets nach dem Lösen schnell abkühlt, je nach dem bereits erreichten Grade der Reinheit gleich darauf oder längstens nach einer halben Stunde absaugt, einmal mit dem Solvens nachspült und möglichst scharf die Krystalle zwischen Fliesspapier presst, so ist das β-Dinitromethyltoluidin (Schmelzp. 182,5°—183,5°, uncorr. wie auch die folgenden Temperaturangaben) nach

[1]) Ber. **30**, 889.

der zweiten Krystallisation, das γ-Produkt (158,5°—159,5°) nach der dritten, höchstens vierten rein. Andernfalls führt auch eine sechste bei Letzterem kaum zum Ziele. 100 Grm. Dimethyltoluidin geben 150,6 Grm. Nitramine, bezw. 112,4 Grm. Dinitromethyltoluidine, aus welchen 53,2 Grm. β-Dinitromethyltoluidin und 19,6 Grm. γ-Dinitromethyltoluidin gewonnen werden. Indessen sind die Mengen β- und γ-Körper kleinen Abweichungen unterworfen.

(2)Amido(5)nitro-(4)methyltoluidin.

Die o-Stellung einer Nitrogruppe zur Methylamidogruppe sollte durch halbseitige Reduktion mit alkoholischem Schwefelammon und Ueberführung des Nitromethyltoluylendiamins in ein Nitrotrimethylbenzimidazol und Nitromethylazimidotoluol bewiesen werden. Pflegt doch das Hauptprodukt solcher Reduktion ein nitrirtes o-Diamin zu sein.[1]) 10 Grm. β-Dinitromethyltoluidin werden mit 85 Ccm. Alkohol angerieben, 15 Ccm. stärkstes Ammoniak zugegeben und unter stetem Umschütteln und zeitweiligem Kühlen mit Wasser wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach längerem Stehen wird mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt, abgesaugt und der Niederschlag mit 2 procent. Ammon gewaschen, so lange dasselbe roth gefärbt abläuft. Man trägt ihn in 100 Ccm. siedende, 6,5 procent. Salzsäure ein und filtrirt vom Schwefel ab. Aus dem Filtrat erhält man ein schwerlösliches Chlorhydrat, das mit Ammon in verdünnt alkoholischer Lösung zerlegt wird. Die Base bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, braune, bronceglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 168°, die sich sehr leicht in Aceton, Essigäther, heissem Eisessig und Alkohol, leicht in kaltem Eisessig, Chloroform und heissem Benzol, mässig in kaltem Alkohol und Ligroin, schwer in kaltem Benzol und Ligroïn lösen.

0,1224 Grm. Subst. gaben 0,2387 Grm. CO_2 und 0,0705 Grm. H_2O.
0,2406 Grm. Subst. gaben 50,3 Ccm. N bei 23° und 753,2 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
C	53,04	52,90 %
H	6,08	6,12 „
N	23,2	23,3 „.

[1]) Heim, Ber. 21, 2301.

Beim Erwärmen der von der ersten Portion Amidonitromethyltoluidin abgesaugten Lösung, welche noch genügend Schwefelwasserstoff enthält, scheidet sich neben Schwefel eine beachtenswerthe Menge Substanz ab, welche nach der oben beschriebenen Behandlung noch 3,2 Grm. reines Produkt liefert. Vielleicht ist intermediär ein Hydroxylamin entstanden. Dafür spricht seine Reduktionsfähigkeit zum Amin, Löslichkeit in Ammon und die Zersetzung beim Kochen mit Salzsäure unter Entwicklung salpetriger Gase; denn der zunächst zum nitrirten Diamidokresol umgelagerte Körper enthält die Nitrogruppe äusserst locker gebunden. Die Untersuchung wird mit Vertretern der gleichen Körperklasse fortgesetzt.

Reducirt war die o-Nitroguppe. Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, wodurch ein isomeres Nitromethyltoluylendiamin (CH_3, NO_2, N, NH_2 1, 3, 4, 5) in Nitrotrimethylbenzimidazol überging, führt in diesem Falle zu einem Monoacetylderivat.

2,8 Grm. Nitromethyl-m-toluylendiamin werden in 14 Ccm. Eisessig gelöst und mit 4,5 Ccm. Essigsäureanhydrid eine Minute lang gekocht. Man giesst in Wasser und krystallisirt aus Aceton um: Feine gelbbraune Prismen — Nadeln aus Wasser — vom Schmelzp. 205,5°—207°, die sich sehr leicht in heissem Eisessig, leicht in Chloroform, heissem Aceton, Alkohol, Essigäther, mässig in diesen kalten Lösungsmitteln und heissem Benzol, schwer in kaltem Benzol, Aether und heissem Wasser, fast nicht in kaltem Wasser und Ligroin lösen.

0,1680 Grm. Subst. gaben 0,3314 Grm. CO_2 und 0,0856 Grm. H_2O.
0,1757 Grm. Subst. gaben 29,15 Ccm. N bei 21,6° und 751,5 Mm. B.

Berechnet für Trimethylnitrobenzimidazol, $C_{10}H_{11}N_3O_2$:

C	58,54 %
H	5,37 „
N	20,49 „.

Berechnet für Diacetylnitromethyltoluylendiamin, $C_{12}H_{15}N_3O_4$:

C	54,34 %
H	5,64 „
N	15,85 „.

	Ber. für Monoacetylnitromethyltoluylendiamin, $C_{10}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
C	53,81	53,80 %
H	5,83	5,67 „
N	18,92	18,77 „.

Nitromethyltoluylendiamin und salpetrige Säure.

Diesem Resultate entsprechend kann die Einwirkung salpetriger Säure zu keinem Nitromethylazimidotoluol führen. Vom Eintragen des Natriumnitrits in die salpetersaure Lösung musste abgesehen werden, da das Nitrat in Wasser von Zimmertemperatur fast unlöslich ist. Wieder wurden orientirende Versuche mit dem oben erwähnten Nitromethyltoluylendiamin vorausgeschickt. Vermischen von Pyridinnitrit[1]) mit einer Lösung der Base in Pyridin hatte in jenem Falle den gewünschten Erfolg, ebenso Zugabe von Amylnitrit und einigen Tropfen Salzsäure. Aus Nitromethyl-m-toluylendiamin wurde der gleiche Körper erhalten, nach welcher Methode man arbeitete, ja wenn auch beim letztgenannten Versuche die Salzsäure fortgelassen wurde. Das Isomere reagirte in solchem Falle nicht.

5 Grm. Nitromethyltoluylendiamin wurden in 20 Ccm. Pyridin gelöst und unter Wasserkühlung mit 3 Grm. Amylnitrit und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Man kann natürlich auch von dem Chlorhydrat ausgehen. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse breiartig. Folgenden Tags wird abgesaugt, scharf gepresst und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt (3,6 Grm.) wurde in kleinen Portionen eine halbe Stunde lang mit Pyridin gekocht. Es zersetzt sich dabei eine sehr schwer lösliche, in rothen Blättchen krystallisirende Substanz, die einen nur äusserst geringen Theil der Reactionsmasse ausmacht. Aus dem Filtrate scheiden sich zumal nach dem Einengen kleine gelbe Tafeln ab, die anfangs durchsichtig sind, an der Luft bald verwittern. Sie schmelzen unter Schwarzwerden und Aufschäumen bei 267,5°. In allen gewöhnlichen organischen Solventien sind sie fast unlöslich, mässig in heissem Pyridin und Nitrobenzol, schwer in diesen kalten Solventien; sie enthalten Krystallpyridin.

0,2527 Grm. exsiccator-trockne Substanz verloren bei 115°—125° 0,0342 Grm. Pyridin.

0,2663 Grm. Substanz gaben 0,0360 Grm. Pyridin.

0,2125 Grm. Subst. verloren in vacuo bei 100° 0,0272 Grm. Pyridin.

---

[1]) Wird erhalten durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in wässriges Pyridin.

0,2297 Grm. Subst. gaben 0,4376 Grm. CO_2 und 0,0990 Grm. H_2O.
0,1840 Grm. Subst. gaben 0,3502 Grm. CO_2 und 0,0801 Grm. H_2O.
0,1854 Grm. Subst. gaben 41,6 Ccm. N bei 9,5° und 752,4 Mm. B.
0,2226 Grm. Subst. gaben 53,6 Ccm. N bei 27,5° und 757,5 Mm. B.

Ber. für $3C_{16}H_{19}N_7O_4+2C_5H_5N$:		Gefunden:		
Pyridin	12,37	13,53	13,52	12,8 %.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_7O_4$:	Gefunden:	
C	51,48	51,96	51,91 %
H	5,09	4,79	4,84 „
N	26,28	26,68	26,72 „.

Nach der Analyse liegt ein Dinitrodimethyldiamidodiazoamidotoluol vor. Das Manco im Wasserstoff ist vielleicht auf eine Zersetzung beim Trocknen zurückzuführen, vielleicht auf eine nicht zu beseitigende Verunreinigung. Denn der constante Schmelzpunkt kann wegen der Begleiterscheinungen beim Schmelzen nicht als vollgültige Garantie für Reinheit angesehen werden.

Redukion in neutraler Lösung führt zum p-Diamidomethyl-p-toluidin (CH_3, NH_2, NH_2, N. 1, 2, 5, 4). 1 Grm. Diazoamidokörper wurde mit Zinkstaub und verdünnter Chlorcalciumlösung gekocht, das Filtrat mit 1,6 Grm. Acetanhydrid unter Kühlung versetzt, eingedampft, der Rückstand mit Ammoniak angerieben, das Schwerlösliche aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper war nicht einheitlich, weshalb gemäss den weiter unten mitgetheilten Erfahrungen mit starker Salzsäure gekocht und nach Zugabe von Soda und Acetat von Neuem acetylirt wurde. Krystallform, Löslichkeit und Schmelzp. 235° – 236° wiesen auf N-α-2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol[1]) hin, entstanden aus Diamidomethyltoluidin. Das auf zweimal 8 Atome C neu hinzugetretene Stickstoffatom konnte nicht im Kerne haften, ein Azokörper war ausgeschlossen. Die Reduktion in saurer Lösung bietet für gewöhnlich das gleiche Ergebniss. Einmal wurde indessen eine Substanz isolirt, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 230,5°—231,5° schmolz, beim Abkühlen auf 225° wieder fest wurde, um, von Neuem erhitzt, bei 254,5°—255° zu schmelzen.

[1]) Ber. 31, 2517.

γ-Diamidomethyl-p-toluidin und Methyldiamidokresol.

Die Reduktion des β-Dinitromethyltoluidins führt zu einem unentwirrbaren Gemenge[1]) der beiden in der Ueberschrift genannten Substanzen; ihre Acetylderivate lassen sich dagegen trennen.

14 Grm. β-Dinitromethyltoluidin werden mit roher Salzsäure (92 Ccm.) angerieben und bei möglichst niederer Temperatur mit 45 Grm. zerriebenem Zinn reducirt. Nach Zugabe von $^3/_4$ L. siedenden Wassers wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat auf 35 Ccm. eingeengt. Durch zweieinhalbstündiges Kochen der Hälfte der Lösung am Rückflusskühler wurden keine grösseren Mengen des Kresols erhalten. Beide Proben wurden getrennt aufgearbeitet. Zu der mit Soda neutralisirten Lösung wurde Natriumacetat (10 Grm.) und unter Kühlung Acetanhydrid (9 Ccm.) gegeben und mit Soda die Säure abgestumpft. Nach dem Waschen mit Wasser, Umkrystallisiren einmal aus solchem, zweimal aus Alkohol hinterblieb allein Triacetyldiamidomethyl-p-toluidin. Aus den Mutterlaugen war kein Kresolderivat zu isoliren. Der Körper bildet rhomboidische Tafeln vom Schmelzp. 257° bis 258°, der von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig ist. Die Substanz schwärzt sich beim Schmelzen und schäumt gleich danach auf, sie löst sich mässig in heissem Wasser und Alkohol (1 Grm. in ca. 30 Ccm.), schwer in den kalten Solventien (1 Grm. in 150 Ccm. Alkohol) heissem Essigäther und Aceton.

0,2409 Grm. Subst. gaben 0,5289 Grm. CO_2 und 0,1377 Grm. H_2O.
0,2027 Grm. Subst. gaben 0,4447 Grm. CO_2 und 0,1162 Grm. H_2O (mit Bleichromat).
0,2044 Grm. Subst. gaben 27,6 Ccm. N bei 16° und 747,5 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{19}N_3O_3$:	Gefunden:	
C	60,65	59,88	59,83 %
H	6,86	6,35	6,37 „
N	15,16	15,57	—.

Der zu geringe Wasserstoffwerth, dem auch bei der Analyse des Diazoamidokörpers und des Kresolderivates begegnet wurde,

[1]) Vielleicht trennbar durch Auslesen der Krystalle der Chlorhydrate, sofern diese langsam abgeschieden, gross und gut ausgebildet sind.

liess die Vermuthung aufkommen, der Körper möchte ein durch Oxydation entstandenes höher molekulares Condensationsprodukt sein. Widerlegt wurde diese Auffassung durch Ueberführen in Trimethylacetylamidobenzimidazol und durch die Untersuchung des Diacetylmethyltoluylendiamins ($CH_3.NH_2$. N.1,3,4), auf welche weiter unten zurückzukommen ist.

Nur bei heftiger Reduktion bildet sich das Kresol in solchen Mengen, dass sein Acetylderivat sich isoliren lässt. Andernfalls muss man mit Salzsäure unter Druck erhitzen. 7 Grm. β-Dinitromethyltoluidin wurden reducirt, die Lösung des Chlorhydrats auf 23 Ccm. eingeengt und mit 5 Ccm. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. $2^1/_2$ Stunden lang auf 149°—154° erhitzt. Der braungefärbte Rohrinhalt wurde concentrirt, mit Soda, Acetat (10 Grm.) und Acetanhydrid (8 Ccm.) versetzt und mit Soda alkalisch gemacht. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen mit 100 Ccm. Wasser kurze Zeit gekocht, wieder abgesaugt, gewaschen, getrocknet und zweimal aus Alkohol umkrystallisrt (3,2 Grm.). Jetzt wird in wenig heissem Methylalkohol gelöst, mit dem doppelten Volumen heissen Essigäthers vermischt, gekühlt, nach einer halben Stunde von dem seither Ausgeschiedenen abgegossen und durch Agitiren zur Krystallisation gebracht. Methylalkohol wird nur so lange zugesetzt, als sich entsprechend seiner Vermehrung Substanz löst, ev. ist zu filtriren. Nach Wiederholung dieser Operation schmilzt der Körper bei 151°—152° unter Schäumen; er bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich sehr leicht in heissen Alkoholen, mässig in heissem Wasser, Aceton, Essigäther, schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Aether lösen. Salzsäure nimmt ihn nicht, verdünnte Natronlauge spielend auf; durch Kohlensäure wird nicht das ursprüngliche Produkt gefällt. Er stellt ein Methyldiamidokresol dar, dessen Amidogruppen acetylirt sind. Die bei 90°—100° getrocknete Substanz enthält Krystallwasser, welches langsam bei 115°—125° entweicht.

0,1832 Grm. Subst. gaben 0,3808 Grm. CO_2 und 0,1138 Grm. H_2O.
0,2234 Grm. Subst. gaben 21,4 Ccm. N bei 15,5° und 755,8 Mm. B.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_3 + H_2O$:	Gefunden:
C	56,69	56,69 %
H	7,09	6,90 „
N	11,02	11,17 „.

0,2835 Grm. Substanz verloren 0,0208 Grm. Wasser.

Berechnet für aq.:	Gefunden:
7,09	7,34 %.

Wie oben gesagt, sollte die Untersuchung des

Diacetylmethyl-a-o-toluylendiamins

zur Aufklärung der abweichenden Analysenwerthe führen. Zunächst Einiges über die Materialbeschaffung! Die früher[1]) aufgestellte Behauptung, dass höhere Temperatur und grösserer Chromsäureüberschuss zu vermeiden ist, welchen für die Oxydation nitrirter Dialkylaniline zu Monoalkylanilinen van Romburgh[2]) vorschlägt — nämlich die gleiche Menge Chromsäure wie Base — kann ich heute nur wiederholen. Trotzdem wurden innerhalb weiter Grenzen schwankende Ausbeuten, in einem Falle sogar nur 6 Grm. Nitromethyltoluidin aus 60 Grm. Nitrodimethyltoluidin erhalten und in der verdünnten Eisessiglösung fanden sich nur Schmieren. Es ist durchaus erforderlich, die gesammte Menge Chromsäure unter gutem Schütteln und Kühlen, was noch 75 Minuten fortzusetzen ist, in einem Akte zum Nitrodimethyltoluidin zu geben. Man beobachtet dann, wenn die Lösung nicht genügend verdünnt ist, Ausscheidung einer orangefarbenen Substanz, wahrscheinlich chromsaures Nitrodimethyltoluidin, an deren Stelle treten allmählich die dunkelroth erscheinenden Krystalle des Nitromethyltoluidins. Die Bildung dieser orangefarbenen Masse kann, wie Versuch IV zeigt, Verluste bedingen, wenn sie, zu dicken Klumpen geballt, gute Durchmischung und demgemäss Kühlung verhindert. Man begegnet ihrem Auftreten durch Arbeiten in nicht zu concentrirter Lösung.

5 Grm. m-Nitrodimethyltoluidin wurden in 20 Ccm. Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung mit 2 Grm. CrO_3, gelöst in 4 Ccm. Wasser, in vier Portionen versetzt. Mit dem neuen Zusatze wurde gewartet, bis keine Temperaturerhöhung mehr eintrat, wenn der Kolben aus dem Kühlwasser entfernt war. Nach dem Fällen mit Wasser, Waschen und Pressen betrug die Ausbeute an lufttrockener Substanz 1,9 Grm. 5 Grm. in

[1]) Ber. 30, 3122.
[2]) Rec. trav. chim. 8, 248.

gleicher Weise behandelt, nur dass die Chromsäure mit einem Male eingetragen wurde, gaben 3 Grm., 10 Grm. gaben 6,8 Grm., 20 Grm. nur 11,9 Grm.; denn während dieses Versuches hatten sich grössere, fest an der Kolbenwandung haftende Mengen des orangefarbenen Körpers abgeschieden. Als auf 20 Grm. Nitrodimethyltoluidin 90 Ccm. Eisessig genommen wurden, war die Ausscheidung bedeutend geringer und lockerer; die Ausbeute betrug 14,2 Grm.

8 Grm. Methyltoluylendiamin wurden in 22 Ccm. Wasser und 9 Ccm. Eisessig gelöst und 13,5 Ccm. Acetanhydrid zugegeben. Die Fällung des Diacetylproduktes wird durch Abstumpfen der Säure mit Soda vervollständigt und der Körper aus der sechsfachen Menge Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 9,6 Grm.. Sechseckige Tafeln und kurze Prismen vom Schmelzp. 183°—184° die sich sehr leicht in Eisessig und Chloroform, leicht in heissem Alkohol, Aceton und Essigäther, mässig in diesen kalten Solventien und heissem Benzol und Aether, fast nicht in Ligroïn lösen. Wieder gaben die mit Kupferoxyd ausgeführten Analysen zu niedrige Zahlen (I und II) und erst mit Bleichromat (III) wurden brauchbare Werthe erhalten.

I. 0,1993 Grm. Subst. gaben 0,4730 Grm. CO_2 u. 0,1279 Grm. H_2O.
II. 0,2169 Grm. Subst. gaben 0,5162 Grm. CO_2 u. 0,1392 Grm. H_2O.
III. 0,2212 Grm. Subst. gaben 0,5278 Grm. CO_2 u. 0,1472 Grm. H_2O.
IV. 0,2335 Grm. Subst. gaben 27,75 Ccm. N bei 25° und 759 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:		
C	65,45	64,73	64,91	65,07 %
H	7,27	7,13	7,13	7,39 „
N	12,73	13,39	—	—.

0,2246 Grm. Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 24,3 Grm. Eisessig um 0,179°.

Mol.-Gew. Berechnet: 220. Gefunden: 201.

Durch Kochen mit starker Salzsäure wird Trimethylbenzimidazol erhalten; R. Nietzki und E. Müller[1]) condensiren acetylirte o-Diamine durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure, Bistrzycki und Ulffers[2]) durch 70 procent. Schwefelsäure bei 90°.

[1]) Ber. 22, 441.
[2]) Das. 25, 1992.

β-Dinitromethylacettoluid

wird nach der Methode von Zbd. Skraup[1]) dargestellt, durch Zugabe eines Tropfens Schwefelsäure zur heissen Lösung des Dinitromethyltoluidins in Acetanhydrid. Aus Alkohol oder Pyridin werden hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 151° erhalten, die sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig und heissem Benzol, leicht in kaltem Benzol, heissem Alkohol und Essigäther, mässig in diesen kalten Solventien, schwer in Aether und Ligroïn lösen.

0,3004 Grm. Subst. gaben 0,5213 Grm. CO_2 und 0,1230 Grm. H_2O.
0,2691 Grm. Subst. gaben 28,4 Ccm. N bei 11° und 744,9 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_5$:	Gefunden:
C	47,43	47,33 %
H	4,35	4,55 „
N	16,72	16,20 „.

γ-Nitroamidomethyltoluidin

wird durch Reduktion des Dinitromethyltoluidins mit alkoholischem Schwefelammon in schier winziger Ausbeute erhalten und selbst das nur, wenn in kleinen Mengen gearbeitet wird. Ist der Versuch in grösserem Maasse angestellt, so steigt die Temperatur bedeutend, die Reaction geht trotz anfänglicher Trägheit zu weit, und die Ausbeute ist gleich Null.

γ-Dinitromethyltoluidin (2 Grm.) wird mit 10 Ccm. Alkohol angerieben, mit 3 Ccm. starkem Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach einigem Stehen im offenen Schälchen (damit ein Theil des Alkohols verdunste) wird in 10 Ccm. Salzsäure von 12 % eingetragen und mit Aether ausgeschüttelt. Nitroamidomethyltoluidin geht in den alkoholhaltigen Aether ein, etwaiges Triamin bleibt in der Salzsäure, und Schwefel scheidet sich aus. Der Rückstand der ätherischen Lösung erstarrt nach dem Verjagen des Alkohols beim Uebergiessen mit Aether, der Aether wird abgegossen, die Substanz in heissem Benzol gelöst und mit dem drei- bis vierfachen Volumen heissen Ligroïns wieder abgeschieden: Glänzende, fast schwarze, sechseckige Tafeln vom Schmelzp. 127°—128°,

[1]) Monatsh. f. Chem. 19, 458.

die sich sehr leicht in Chloroform, Methylalkohol und heissem Benzol, mässig in kaltem Benzol, heissem Ligroïn und Aether, schwer in kaltem Ligroïn lösen.

0,1422 Grm. Subst. gaben 0,2814 Grm. CO_2 und 0,0824 Grm. H_2O.
0,1770 Grm. Subst. gaben 34,6 Ccm. N bei 17° und 760,2 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
C	53,04	53,97 %
H	6,08	6,44 „
N	23,20	22,78 „.

γ-Diamidomethyltoluidinchlorhydrat.

γ-Dinitromethyltoluidin wird wie das Isomere reducirt. Die bis auf wenige Cubikcentimeter eingeengte Lösung des Chlorhydrates wird mit Alkohol in einen Kolben gespült, das Salz abgesaugt, mehrmals mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen. Aus 14 Grm. Dinitrokörper erhielt ich 10,5 Grm. Chlorhydrat. Schräge, an der Spitze abgestumpfte Doppelpyramiden, die von 161°—171° unter Zersetzung schmelzen.

0,0941 Grm. Subst. gaben 0,1526 Grm. CO_2 und 0,0579 Grm. H_2O.
0,2537 Grm. Subst. gaben 40,8 Ccm. N bei 25° und 763,4 Mm. B.
0,2863 Grm. Substanz gaben 0,3573 Grm. AgCl.

	Ber. für $C_8H_{13}N_3$, 2HCl:	Gefunden:
C	42,85	44,23 %
H	6,70	6,83 „
N	18,77	18,13 „
Cl	31,70	30,86 „.

Auch diesem Chlorhydrat ist ein Kresol beigemengt. Ein chlorhaltiger Körper dürfte bei der Reduktion nicht entstanden sein. Verarbeitet man nämlich die Mutterlaugen des Chlorhydrates, in denen sich derselbe anreichern müsste, auf Diacetylderivat, so entsteht ein gemäss der Prüfung nach Beilstein chlorfreies Produkt. Zur Charakterisirung eignet sich das

Diacetyldiamidomethyltoluidin.

10 Grm. Diamidomethyltoluidinchlorhydrat werden, in 7 Ccm. Wasser gelöst, mit einer Lösung von 14 Grm. Natriumacetat in 8 Ccm. Wasser und unter Kühlen und gutem Sbhütteln mit 10 Ccm. Acetanhydrid versetzt. Ein Ueberschuss ändert das Ergebniss nicht. Nach einer Stunde wird mit lauwarmer, concentrirter Sodalösung im Ueberschuss gefällt und zur völligen Sättigung mit 10 Grm. Kochsalz geschüttelt.

Folgenden Tags wird abgesaugt, mit wenigen Cubikcentimetern Wasser, die zum Nachspülen dienen, gewaschen, scharf gepresst und mit Alkohol ausgekocht. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wird fein zerrieben und mit Aceton ausgekocht. Man verwende nach der Krystallisation die acetonischen Mutterlaugen immer von Neuem zum Auskochen. Grössere Mengen extrahirt man im Soxhlet'schen Apparat. Für die Weiterverarbeitung ist die Substanz genügend rein; zur Analyse krystallisirt man nochmals aus Aceton um. Ausbeute 4,25 Grm. Glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln neben flachen, schräg abgeschnittenen Prismen, die bei 198°—198,5° schmelzen, spielend in Alkoholen, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser sich lösen, ziemlich leicht in kaltem Wasser und heissem Aceton, mässig in kaltem Aceton, heissem Essigäther und Benzol, schwer in den letzten kalten Solventien und heissem Aether, nicht in Ligroïn. Mit dem Analysenbefunde, Eintritt zweier Acetylgruppen, stimmt die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, aus welcher Natronlauge die Base wieder fällt.

0,2534 Grm. Subst. gaben 0,5730 Grm. CO_2 und 0,1696 Grm. H_2O.
0,2191 Grm. Subst. gaben 35,3 Ccm. N bei 21° und 755,1 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}N_3O_2$:	Gefunden:
C	61,28	61,67 %
H	7,23	7,44 „
N	17,81	18,31 „.

Beim Aufkochen mit Eisessig verliert das Diacetyldiamidomethyltoluidin Wasser und geht über in N-α-2-Trimethyl-1-acetylamidobenzimidazol. Dieses wird mit Soda gefällt, einmal aus Wasser und dann aus Alkohol-Aether umkrystallisirt: Zu Warzen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 217°—218°, die sich leicht in Alkoholen und Eisessig, mässig in heissem Wasser, Aceton, Benzol, Essigäther, schwer in diesen kalten Solventien und Aether lösen. Aeusserst leicht entsteht die Verbindung während der Acetylirung des Diamidomethyltoluidins, wofern nicht gut gekühlt wird.

0,2006 Grm. Substanz verlieren bei 120°—130° 0,0152 Grm. Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{15}N_3O + 1$ aq.:	Gefunden:
H_2O	7,66	7,57 %.

0,1847 Grm. Subst. gaben 0,4453 Grm. CO_2 und 0,1215 Grm. H_2O.
0,1713 Grm. Substanz gaben 28.3 Ccm. N bei 12° und 760,8 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
C	66,36	65,75 %
H	6,91	7,30 „
N	19,35	19,69 „.

Kochen mit Salzsäure spaltet die Acetylgruppe nur sehr langsam ab. Bei $1^1/_4$ stündigem Erhitzen mit der vierfachen Menge officineller Salzsäure im Rohr auf 147°—154° wird eine in Wasser sehr leicht lösliche Base erhalten, die sich aussalzen und dann mit Aceton ausschütteln lässt. Sie giebt die Isonitrilreaction. Für das Condensationsprodukt folgt hieraus die Formel eines Trimethylacetylamidobenzimidazols und für das Diacetylderivat m-Stellung der Acetylgruppen, da nicht anzunehmen ist, dass blosses Aufkochen mit Eisessig ein Acetyl einführt. Uebrigens werden die vorstehenden o-Diacetyldiamine durch Aufkochen mit Eisessig nicht verändert und können deshalb mit dem γ-Diacetyldiamidomethyltoluidin nicht in gleiche Reihe gestellt werden. Diese Auffassung bestätigt die Bildung von

Methyldiacetylazimidotoluol

aus γ-Diacetyldiamidomethyltoluidin und salpetriger Säure. 0,95 Grm. γ-Diacetyldiamidomethyltoluidin werden in 11 Ccm. Salzsäure von 6 % gelöst und unter Kühlung mit 3 Ccm. einer 10 procent. Natriumnitritlösung versetzt. Zunächst färbt sich die Flüssigkeit gelb, dann scheiden sich feine, weisse Nadeln ab, die aus Methylalkohol umkrystallisirt werden. Ausbeute 0,45 Grm., Schmelzp. 169°. Der Körper ist leicht löslich in heissen Alkoholen, mässig in kalten Alkoholen, schwer in Benzol, Aether und Wasser, unlöslich in Ligroïn.

0,2924 Grm. Subst. gaben 58,6 Ccm. N bei 10° und 730,2 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4O_2$:	Gefunden:
C	58,5	58,55 %
H	5,32	6,04 „
N	22,76	23,10 „.

γ-Dintromethylbenztoluid und -acettoluid wurden dargestellt, um durch Bildung eines Benzimidazols bei der Reduktion der Acidylderivate die Stellung der neu eingetretenen Nitrogruppe festzulegen. Benzoylchlorid wirkt auf γ-Dinitromethyltoluidin nur in Gegenwart von einem säurebindenden

Agens. 1 Grm. Dinitromethyltoluidin wird mit 1 Grm. geschmolzener Soda zusammengerieben und mit 1,5 Grm. Benzoylchlorid gekocht, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und die Farbe von dunkelroth in hellbraun umgeschlagen ist. Dann wird mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, dieses abgegossen und die teigige Masse mit Aether angerieben; sie erstarrt und bildet nach dem Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol kurze sechsseitige Säulen oder Tafeln vom Schmelzp. 110,5°.

0,1550 Grm. Subst. gaben 0,3209 Grm. CO_2 und 0,0612 Grm. H_2O.
0,2324 Grm. Substanz gaben 26,4 Ccm. N bei 17° und 760,3 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_5$:	Gefunden:
C	57,16	56,46 %
H	4,13	4,39 „
N	13,33	13,24 „.

Zur Darstellung grösserer Mengen γ-Dinitromethylacettoluid löst man einen Theil des Dinitromethyltoluidins in Essigsäureanhydrid, giebt in der Wärme einen Tropfen Schwefelsäure zu und jetzt unter zeitweiligem Erhitzen wieder in kleinen Portionen Dinitromethyltoluidin. Späterhin muss man noch drei- oder viermal einen Tropfen Schwefelsäure zusetzen. Da das Acetylderivat sich bedeutend leichter löst, spart man Essigsäureanhydrid und vermeidet zu heftige Reaction und Verschmieren der Substanz. Der Körper krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 90,5°, löst sich leicht in den meisten kalten organischen Solventien, mässig nur in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

0,2733 Grm. Subst. gaben 0,4779 Grm. CO_2 und 0,1154 Grm. H_2O.
0,1280 Grm. Substanz gaben 18,6 Ccm. N bei 18° und 744,1 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_5$:	Gefunden:
C	47,43	47,69 %
H	4,85	4,69 „
N	16,60	16,86 „.

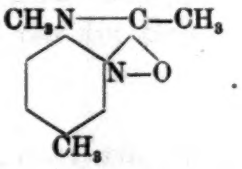
Die Reduktion des Dinitromethylacettoluids (12 Grm.) mit Zinn (31 Grm.) und 20 procent. Salzsäure (117 Ccm.) gab, obschon die Temperatur während des Eintragens des ersten Drittels Zinn 40° nicht überstieg, ein stark chlorhaltiges Produkt. Die vom Zinn befreite Lösung wurde auf einen kleinen

Rest eingedampft, mit Soda bis zur bleibenden Trübung versetzt und mit concentrirter Natriumacetatlösung heiss gefällt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, scharf gepresst, in 4,5 Ccm. Bromwasserstoffsäure von 1,47 spec. Gew. auf dem Wasserbade gelöst, eingeengt und das Bromhydrat durch Zugabe von Aceton in kleinen Portionen abgeschieden; aus Wasser und Aceton wurde es umkrystallisirt: Rechteckige Tafeln. Die Base, mit Natriumacetat gefällt, krystallisirte in rhombischen Tafeln, die nach vorheriger Bräunung bei 222,5° unter Aufschäumen schmolzen, in Wasser und heissen Alkoholen sich leicht, mässig in kalten Alkoholen und Chloroform, schwer in Essigäther lösten. Feucht und besonders bei Gegenwart von Alkali oxydirt sie sich stark. Sie löst sich in Soda; tropfenweiser Zusatz von Essigsäure fällt einen Theil wieder. Bis 120° verlor sie kein Wasser; höher zu erhitzen, schien der Bräunung wegen nicht rathsam. Nach der Analyse möchte sie ein Gemisch von $C_{10}H_{13}N_3O_2 + aq$ und $C_{10}H_{12}ClN_3O_2 + aq$ vorstellen.

0,1815 Grm. Subst. gaben 0,3456 Grm. CO_2 und 0,0973 Grm. H_2O.
0,1621 Grm. Subst. gaben 25,85 Ccm. N bei 22,1° u. 750,1 Mm. B.
0,0930 Grm. Substanz gaben 0,0371 Grm. AgCl.

	Gefunden:
C	51,93 %
H	5,96 „
N	17,81 „
Cl	9,87 „.

Wahrscheinlich gehört sie zu der von St. v. Niementowski[1]) entdeckten Körperklasse, welcher einem Repräsentanten derselben, dem Methyloxäthenyltoluylenamidin nachstehende Formel zuertheilt:



Das Reduktionsprodukt würde von diesem sich durch eine Amidogruppe, sein Begleiter noch durch ein Chloratom unter-

[1]) Ber. 20, 1878.

scheiden. Aber soll die benachbarte Oxäthenylgruppe der Amidogruppe saure Funktion verleihen, oder ein Phenol, entstanden durch Umlagerung eines Hydroxylamins, vorliegen? Die Niementowski'sche Base, welche leicht durch Krystallisation des Chlorhydrats sich vom begleitenden Trimethylbenzimidazol trennen lässt, erhitzt sich stark mit Essigsäureanhydrid. Die Umwandlung in Trimethylbenzimidazol erfolgt also ohne äussere Wärmezufuhr unter theilweiser Verschmierung. Sauerstoff konnte nicht nachgewiesen werden, noch Kohlensäure in irgend erheblicher Menge. Mit Jodmethyl entsteht bei 100° das Trimethylbenzimidazoljodmethylat neben reichlicher Jodausscheidung. Mit Benzylchlorid auf 140°—157° 2 Stunden lang in Chloroformlösung im Rohr erhitzt, wurde Trimethylbenzimidazol beobachtet; deutlich trat der Geruch nach Benzaldehyd auf; Benzoësäure war nicht aufzufinden. Da es sich vielleicht um ein Superoxyd nach Art der von Wolfenstein und Bamberger entdeckten handeln konnte, wurde Trimethylbenzimidazol (4 Grm.) mit 3 procent. Wasserstoffsuperoxyd (100 Ccm.) angerieben und unter Rühren $2^1/_2$ Stunden lang auf 50°—60° erhitzt; nur etwas unverändertes Trimethylbenzimidazol hatte sich in der Hitze gelöst.

Dresden, organ.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule, im November 1900.

Ueber süsses Pomeranzenschalenöl;

von

Karl Stephan.

Das ätherische Oel der süssen Pomeranzenschalen, auch Apfelsinenschalenöl (*Oleum Aurantii dulcis*) genannt, besteht, wie O. Wallach[1]) nachgewiesen hat, zu mindestens 90 % aus d-Limonen. Den Rest des Oeles machen sauerstoffhaltige Körper aus, welche die eigentlichen Träger des Pomeranzenaromas sind. Ueber diese sind bereits eine ganze Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, ohne dass es jedoch gelungen wäre, deren Natur auch nur annähernd zu erforschen. — Die erste Arbeit über diesen Gegenstand rührt von C. R. A. Wright[2]) her. Er isolirte durch fractionirte Destillation einen Alkohol der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, der zwischen 216° und 218° siedete und mit dem völlig unaufgeklärten Myristicol des Muskatnussöles identisch sein sollte. — F. W. Semmler[3]) fand als Bestandtheil Citral, Flatau und Labbé hingegen Citronellal[4]) und einen etwas niedriger siedenden Aldehyd. Die Letzteren geben ferner an, dass sie bei dem Verseifen der über 177° siedenden Antheile eine flüssige, ungesättigte Säure erhielten, welche 21 Atome Kohlenstoff im Molekül haben sollte. Auch der nicht flüchtige und in Alkohol schwer lösliche Rückstand des Oeles ist von ihnen untersucht und als ein bei 64° bis 65° schmelzender Ester erkannt worden, dessen genauere Untersuchung jedoch noch aussteht.

In neuerer Zeit hat sich auch Ernest J. Parry[5]) mit der Untersuchung von Pomeranzenöl beschäftigt, als einwandfrei bewiesen kann jedoch nur der Befund von Linalool angesehen werden.

---

[1]) Ann. Chem. **227**, (1884) 289. Vergl. auch Völckel, ibid. **39**, (1841) 120 und Wright u. Piesse, Chem. News **24**, (1871) 147.

[2]) Chem. News **27**, (1873) 260.

[3]) Ber. **24** (1891) 202.

[4]) Bull. Soc. chim. III, **19**, (1898) 361.

[5]) Chemist and Druggist **56**, (1900) 462 u. 722.

Wie aus dem vorstehenden Litteraturauszug zu ersehen ist, sind die bisher erhaltenen Resultate mit Rücksicht auf ein in der Parfümerie so viel verwendetes Oel noch recht dürftig und unsicher. Der Grund hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass von allen Autoren mit viel zu geringen Mengen Ausgangsmaterial gearbeitet worden ist, meist nicht mehr als 500—1000 Grm., womit ein richtiger analytischer Nachweis und eine einigermaassen genügende Reindarstellung der erhaltenen Körper nicht möglich ist. Auch scheint in einzelnen Fällen verfälschtes Oel verwendet worden zu sein.

Um nun mit einiger Aussicht auf Erfolg eine neue Untersuchung des Pomeranzenöles auszuführen, die bei den widersprechenden Angaben dringend geboten erschien, wurden 42 Kgrm. Oel in Arbeit genommen, welches vorher nach den üblichen Methoden auf seine Reinheit geprüft worden war. Dasselbe zeigte folgende Eigenschaften: spec. Gew. 0,851 bei 15°; optische Drehung + 96° 3′ bei 20°; $n_{D^{20°}}$ 1,47245; Verdampfungsrückstand 2,29 %. Zur Abtrennung der Terpene wurde bei 14 Mm. Druck fractionirt und wie folgt aufgefangen:

1.	62°— 64°, spec. Gew. 0,847 bei 15°; opt. Drehung + 100° 47′ bei 20°;	92 %
2.	64°—100°, spec. Gew. 0,869 bei 15°; opt. Drehung + 65° 0′ bei 20°;	5 „
	Rückstand — —	3 „
		100 %

Fraction 2 betrug 2,100 Kgrm., enthielt jedoch noch reichliche Mengen von Limonen, die durch mehrfaches Fractioniren ziemlich vollständig entfernt wurden; es blieben so nur 530 Grm., welche als Material für die weitere Untersuchung dienten.

Aldehyd.

Da nach den Angaben von Semmler, Flatau und Labbé und Parry Aldehyde, namentlich Citral, Citronellal und ein etwas niedriger siedender Aldehyd in dem Pomeranzenöl enthalten sein sollen, so wurden die 530 Grm. mehrere Stunden lang mit Bisulfitlösung tüchtig durchgeschüttelt. Es bildete sich rasch eine krystallisirte Doppelverbindung. Dieselbe wurde so lange mit Alkohol und Aether gewaschen, bis sie vollkommen geruchlos war und alsdann durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung wieder zerlegt. Der abgeschiedene Aldehyd siedete

vollkommen einheitlich, unter 12 Mm. Druck bei 93°—94° und wurde als normaler Decylaldehyd erkannt. Die Constanten waren folgende: specifisches Gewicht 0,828 bei 15° Brechungsindex $n_{D15°}$ 1,42977; optische Drehung + — 0°. Siedepunkt bei 755 Mm. bei 207°—209° unter geringer Zersetzung.

Molekularrefraction.

Aus den beobachteten Daten berechnet:	Aus den Brechungsincrementen[1]) zusammengestellt:
48,70	48,34.

Elementaranalyse.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,9	76,5	76,9 %
H	12,8	12,7	—.

Mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure wurde eine in weissen Nadeln krystallisirende Naphtocinchoninsäure erhalten, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 237° schmolz.

Elementaranalyse.

	Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	79,0	79,0	—
H	7,7	7,5	—
N	4,0	—	4,3 %.

Durch Oxydation mit Silberoxyd wurde *n*-Caprinsäure erhalten. Siedepunkt bei 753 Mm. Druck 267°—269°; Siedepunkt bei 18 Mm. Druck 169°—171°; Schmelzp. + 30°; spec. Gew. 0,895 bei 30°; spec. Gew. 0,889 bei 37°[2]); $n_{D30°}$ 1,43078; Brom wird nicht addirt. Die Analyse des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

---

[1]) Diese und die später angeführten Brechungsincremente sind die von Conrady angegebenen, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, (1889) 210.

[2]) Fischer giebt in den Ann. Chem. 118, (1861) 312 das spec. Gew. bei 37° zu 0,930 an, dieselbe Angabe findet sich auch im Beilstein, Bd. 1, S. 439. Wie eine Nachprüfung mit einem von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Präparat ergeben hat, beruht diese Angabe auf einem Irrthum, die oben angegebene Zahl ist die richtige.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}O_2Ag$:	Gefunden:	
C	43,01	42,80	—
H	6,81	6,83	—
Ag	38,70	38,72	38,81 %.

Der Geruch des *n*-Decylaldehyds erinnert bei genügender Verdünnung deutlich an Pomeranzenschalen. Aus den in Arbeit genommenen 530 Grm. terpenfreien Oeles wurden 70 Grm. Aldehyd, also 3,2 % gewonnen. Auffallend ist der Umstand, dass auch nicht eine Spur von Citral erhalten wurde, weder aus der krystallinischen Bisulfitverbindung, noch aus der abgesaugten Bisulfitlauge, welche daraufhin genau untersucht wurde, während F. W. Semmler in dem von ihm untersuchten Pomeranzenöl Citral mit aller Schärfe nachgewiesen hat, obschon er nur von 500 Grm. Oel ausging. Es liegt daher die Annahme nahe, dass der genannte Forscher ein Oel verarbeitet hat, das mit Citronenöl verfälscht war. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die Arbeit Semmler's aus dem Jahre 1891 stammt, also aus einer Zeit, in der man noch nicht im Stande war, ein Pomeranzenöl auf seine Reinheit anders als durch den Geruchsinn zu prüfen. Noch mehrere Jahre später gehörte die Verfälschung mit Citronenöl zu den häufig beobachteten Erscheinungen im Essenzenhandel. Dieselbe verschwand erst, als Schimmel & Co. im Jahre 1893[1]) eine optische Drehung von mindestens + 95° als Norm aufstellten. Hr. Prof. Semmler theilte mir auf meine diesbezügliche Anfrage in liebenswürdiger Weise mit, dass er nicht für die Reinheit des von ihm damals untersuchten Oeles garantiren könne, auch halte er eine Verfälschung durch ein citralhaltiges Oel für leicht möglich. — Parry[2]), der ebenfalls Citral im Pomeranzenöl aufgefunden haben will, folgert die Anwesenheit dieses Aldehyds nur aus der Bildung einer *β*-Naphtocinchoninsäure, deren Schmelzpunkt er nicht einmal angiebt; auf die Haltlosigkeit dieses Schlusses noch besonders hinzuweisen, scheint überflüssig zu sein. — Flatau und Labbé[3]) endlich geben noch an, dass sie geringe Mengen von Citronellal erhalten hätten, ohne

[1]) Bericht von Schimmel & Co., April 1833, S. 24.
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.

irgend welche analytischen Belege beizubringen. Da bei der von mir verarbeiteten grossen Menge auch nicht eine Spur von Citronellal beobachtet werden konnte, so muss auch dieser Befund stark bezweifelt werden.

Ester und Alkohole.

Vorversuch. Das mit Bisulfit ausgeschüttelte Oel ergab beim Behandeln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung keine Volumenverminderung mehr, es war also aldehydfrei und zeigte folgende Eigenschaften: spec. Gew. 0,896 bei 15°; optische Drehung $\alpha_D = +42°2'$ bei 21°; Verseifungszahl nach der Acetylirung 202,2, entsprechend 65,5 % eines Alkohols der Formel $C_{10}H_{18}O$. — Um festzustellen, welcher Art die vorhandenen Alkohole seien, ob primäre oder sekundäre und tertiäre[1]), wurde nach der bekannten Phtalsäureanhydridmethode verfahren: 1,8 Grm. Oel verbrauchten 0,0541 Grm. Phtalsäureanhydrid, entsprechend 18,8 Ccm. $\frac{n}{2}$ KOH; auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet, würde dies 8,1 % ergeben. Es waren also primäre Alkohole zugegen, während die Hauptmenge aus tertiären Alkoholen, und zwar, wie weiter unten gezeigt werden wird, aus d-Linalool und d-Terpineol bestand. — Die Verseifungszahl betrug 17,4, Ester waren also auch zugegen. — Ehe nun an die Verarbeitung der ganzen Menge gegangen wurde, war noch festzustellen, bei welcher Gruppe von Alkoholen die Ester zu suchen seien. Dies geschah in der Weise, dass der primäre Alkohol mit Phtalsäureanhydrid aus 100 Grm. Oel entfernt und letzteres alsdann verseift wurde. Nach abermaligem Behandeln mit Phtalsäureanhydrid konnten weitere Mengen von primären Alkoholen nicht nachgewiesen werden. Es ist daraus zu folgern, dass die an Säuren in Gestalt von Estern gebundenen Alkohole den sekundären, bezw. den tertiären Alkoholen zuzurechnen sind.

Verseifung. Das noch vorhandene Oel (380 Grm.) wurde nun mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Ab-

---

[1]) Stephan, dies. Journ. [2] **60**, (1899) 248 und Bericht von Schimmel & Co., October 1899, S. 12.

treiben des Alkohols und des Oeles wurden die Verseifungslaugen unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne eingedampft und die trocknen Salze mit wenig absolutem Alkohol ausgekocht.

Von den in dem Alkohol gelösten Kalisalzen wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine ölige Säure, die bei 9 Mm. Druck zwischen 123° und 125° siedete und das spec. Gew. 0,924 bei 15° besass. In Folge der Anwesenheit geringer Mengen einer stickstoffhaltigen Säure fluorescirte das erhaltene Produkt etwas; durch mehrfaches Waschen mit verdünnter Salzsäure konnte es dann gereinigt werden und erwies sich als normale Caprylsäure. Zum Vergleich wurde aus Heracleumöl Octylaldehyd und aus diesem durch Oxydation mit Silberoxyd Caprylsäure dargestellt.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Caprylsäure	aus Heracleumöl	aus Pomeranzenöl
Spec. Gew. bei 15°	0,917	0,927
Schmelzpunkt	+ 16°	+ 15°
Siedep. bei 762 Mm. . . .	236°—237°	236°—237°
$n_D^{25°}$	1,42635	1,42706

Brom wurde nicht addirt. Das Silbersalz bildete sich leicht und war nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_8H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	42,02	42,52	42,96 %

Ausser Caprylsäure war eine andere Säure nicht nachzuweisen.

Alkohole.

Das oben erwähnte verseifte und rectificirte Oel wurde getrocknet und mit Phtalsäureanhydrid behandelt.

A) Durch Phtalsäure nicht veresterte Antheile.

Die nicht an Phtalsäure gegangenen Antheile wurden bei 22 Mm. fractionirt.

1. 71°–91°; 9,5 Grm.; spec. Gew. 0,853 bei 15°; opt. Drehung + 67° 53′ bei 20°.
2. 91°—99°; 20,5 Grm.; spec. Gew. 0,863 bei 15°; opt. Drehung + 27° 0′ bei 20°.
3. 99°—100°; 67,0 Grm.; spec. Gew. 0,875 bei 15°; opt. Drehung + 22° 1′ bei 20°.
4. 100°—101°; 69,0 Grm.; spec. Gew. 0,883 bei 15°; opt. Drehung + 30° 0′ bei 20°.
5. 101°—106°; 68,0 Grm.; spec. Gew. 0,896 bei 15°; opt. Drehung + 43° 53′ bei 20°.
6. 106°—113°; 74,0 Grm.; spec. Gew. 0,925 bei 15°; opt. Drehung + 69° 47′ bei 20°.
7. 113°—120°; 55,0 Grm.; spec. Gew. 0,924 bei 15°; opt. Drehung + 30° 38′ bei 20°.

Rückstand 10,0 Grm.

Der Geruch der Fractionen 2—5 liess Linalool vermuthen. Thatsächlich wurde nach mehrfachem Sieden ein Körper erhalten, dessen Constanten die des reinen Linalools waren.

	gefunden	reines Linalool [1])
Spec. Gew. bei 15°	0,869	0,870°—0,875°
$[\alpha]_D^{20°}$	+ 19° 18′	verschieden
Siedepunkt bei 760 Mm. Druck . .	198°—200°	197°—199°
Siedepunkt bei vermindertem Druck	86° bei 12 Mm.	85°–86° b. 10 Mm.
n_D	1,46438 bei 15°	1,46300 bei 20°

Molekularrefraction.

Aus den beobachteten Daten berechnet:	Unter Anrechnung von zwei Aethylenbindungen aus den Brechungsincrementen zusammengestellt:
48,93	48,86.

Wie aus der Rechtsdrehung von + 19° 18′ zu ersehen ist, liegt d-Linalool (Coriandrol) vor. Durch Oxydation mit

[1]) Aus Linaloeöl.

Chromsäuregemisch wurde Citral erhalten. Da ein festes Derivat des Linalools noch nicht bekannt ist, die oben angeführten Constanten allein aber nicht beweiskräftig genug erschienen, so wurden 70 Grm. des d-Linalools mit concentrirter Ameisensäure behandelt und in l-Terpineol umgelagert[1]); auf diese Weise konnte das Vorhandensein von d-Linalool bewiesen werden. Das erhaltene l-Terpineol hatte folgende Eigenschaften:

Spec. Gew. 0,939 bei 15°; Schmelzp. 35°–36°; $n_{D}^{19°}$ 1,48151; $[\alpha]_{D}^{17°}$ – 2° 27′.[2])

Mit Amylnitrit und Salzsäure bildete sich leicht das bei 112° schmelzende Nitrosochlorid, und mit Carbanil das Terpinylphenylurethan vom Schmelzp. 113°.

Fraction 6 und 7 wurden im Kältegemisch fest. Die abgesaugten und auf Thontellern getrockneten Krystalle bestanden aus d-Terpineol und besassen folgende Eigenschaften:

	Terpineol aus Pomeranzenöl	Terpineol aus Cajeputöl	Terpineol durch Umlagerung erhalten[3])
Spec. Gew. bei 15°	0,938	0,935—0,940	0,939
Schmelzpunkt	38°—40°	35°	35°—36°
Brechungsindex $n_{D}^{25°}$	1,48322 bei 18°	1,48053 bei 23°	1,48151 bei 19°
Spec. Drehung $[\alpha]_{D}$	+ 95° 9′	inactiv	−2° 27′ bei 19°
Siedepunkt bei 760 Mm.	219°—221°	217°—218°	—

Specifisches Gewicht, Brechung und Drehung wurden im überschmolzenen Zustand bestimmt. Die zum Vergleich daneben gestellten Werthe von reinem Terpineol beziehen sich auf inactives Terpineol aus Cajeputöl; die Differenzen im Schmelzpunkt und Siedepunkt mit dem aus dem Pomeranzenöl isolirten sind Verschiedenheiten, wie sie bei optisch inactiven und optisch activen Körpern häufiger beobachtet werden. Es handelt sich

---

[1]) Stephan, dies. Journ. [2] 58, (1898) 119.

[2]) Spec. Gewicht, opt. Drehung und Refraction sind im überschmolzenen Zustand bestimmt worden.

[3]) Zum Vergleich wurden die Daten des bei der Umlagerung aus d-Linalool erhaltenen l-Terpineols daneben gestellt.

hier um ein natürlich vorkommendes optisch actives Terpineol, dessen Drehung eine bisher noch nicht beobachtete Höhe erreicht.

Molekularrefraction.

Aus den beobachteten Daten berechnet:	Unter Anrechnung einer doppelten Bindung aus den Brechungsincrementen zusammengestellt:
47,43	47,16.

Mit Amylnitrit und Salzsäure bildete sich leicht ein Nitrosochlorid, welches mit Piperidin zu dem Terpinylnitrolpiperidid umgesetzt wurde; der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde zu 154°—155° constant gefunden, während der derselben aus inactivem Terpineol bei 159° liegt. — Das specifische Drehungsvermögen wurde in 96 procent. Alkohol bei 21° bestimmt:

$$\alpha = +3°\ 29'; \quad D_{21°} = 0{,}8194; \quad P = 6{,}035\ \%; \quad T = 21°;$$

daraus berechnet sich

$$[\alpha]_{D^{21°}} = +70°\ 21'.$$

Elementaranalyse des Nitrolpiperidids.

	Für $C_{20}H_{18}O_2N_2.C_5H_{10}$ berechnet:	gefunden:
C	67,12	67,19 %
H	10,47	10,47 „.

Phenylisocyanat vereinigt sich nach mehrtägigem Stehen vollkommen mit dem d-Terpineol zu dem bekannten Terpinylphenylurethan; nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol war der Körper rein und schmolz richtig bei 111°—112°.

Elementaranalyse.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O.CO.NH.C_6H_5$:	Gefunden:
C	74,73	74,74 %
H	8,42	8,57 „.

Die durch Phtalsäure nicht veresterten Antheile bestehen demnach aus fast gleichen Theilen von d-Linalool (Coriandrol) und d-Terpineol. — Der von Wright[1]) aufgefundene Alkohol, welcher bei 216°—218° sieden und mit Myristicol identisch sein soll, ist also nichts weiter als d-Terpineol.

[1]) A. a. O.

B) Durch Phtalsäure veresterte Antheile.

Die an Phtalsäure gebundenen Antheile wurden verseift, mit Dampf rectificirt und unter 12 Mm. Druck fractionirt. Die Hauptmenge ging ziemlich einheitlich zwischen 98° und 101° über. Ausbeute 30 Grm. Der Geruch ähnelte täuschend dem des Citronellols, so dass zuerst die Anwesenheit dieses Alkohols vermuthet wurde, die Constanten wichen jedoch erheblich ab. Die Analyse des Phenylurethans, sowie die Oxydation zu Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ zeigte sodann, dass ein anderer Alkohol, nämlich n-Nonylalkohol, vorlag, dessen Vorkommen in der Natur bisher noch nicht beobachtet worden ist. Das spec. Gew. bei 15° war 0,840; optische Drehung $+ -0°$; $n_{D15°} = 1{,}43582$. Gegen concentrirte Ameisensäure war dieser Alkohol, wie Citronellol, beständig unter Bildung eines Formiates; er konnte daher durch einstündiges Erwärmen mit dieser Säure und nachheriges Verseifen von geringen Mengen Linalool und Terpineol gereinigt werden. Mit Carbanil bildete sich leicht ein Phenylurethan, das nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 62°—64° schmolz.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet für $C_9H_{17}O.CO.NH.C_6H_5$:	Gefunden:
C	73,0	72,9 %
H	9,5	9,1 „
N	5,3	5,6 „.

Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde ein citronellalartig riechender Aldehyd erhalten, welcher mit feuchtem Silberoxyd weiter oxydirt eine bei etwa 15° schmelzende Säure gab.

Die Analyse des Silbersalzes zeigte, dass die Säure wirklich Pelargonsäure war.

	Berechnet für $C_9H_{17}O_2Ag$:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	40,7	41,1	41,1 %.

Demnach ist der oben angeführte Alkohol n-Nonylalkohol.

Das von den Terpenen befreite Pomeranzenöl zeigte eine deutliche Fluorescenz, Parry[1]) hat diesen Körper für Anthranilsäuremethylester angesprochen. Ein Vorversuch, diesen Körper zu isoliren, ergab, dass derselbe in dem vorliegenden Oel nur zu etwa 0,01—0,001 % enthalten war. Da bei einer so geringen Menge, 4,2—0,42 Grm. in 42 Kgrm., der exacte Nachweis nur schwierig zu erbringen gewesen wäre und da ferner das gesammte werthvolle Ausgangsmaterial zur Bindung des vermutheten Anthranilsäureesters hätte mit Schwefelsäure, die hierzu am geeignetsten ist, ausgeschüttelt werden müssen, durch welche Operation dasselbe so gut wie unbrauchbar für die weitere Untersuchung geworden wäre, so wurde von der Abscheidung dieses Körpers abgesehen. Die geringen Mengen desselben dürften jedoch von erheblicher Wichtigkeit bei dem Zustandekommen des Pomeranzenaromas sein.

Der Rückstand.

Als das Pomeranzenöl auf dem Wasserbade bis zum constanten Gewicht verdampft wurde, hinterblieben 2,28 % einer wachsartigen Masse, die einen bitteren Geschmack besass und noch deutlich nach Pomeranzenöl roch. Die nämliche wachsartige Masse bleibt natürlich auch beim Abdestilliren des Oeles als Rückstand (3 %) in der Blase. Sie ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und kann durch Auskochen damit von fremden Bestandtheilen befreit werden; so gereinigt, schmolz sie bei 67°—68° und zeigte eine Verseifungszahl von 65, es scheint also, wie auch Flatau und Labbé bereits beobachtet haben, ein Ester vorzuliegen, welcher jedoch ziemlich schwer verseifbar ist. Aus der Verseifungslauge konnte eine feste gesättigte Säure vom Schmelzp. 77°—78° erhalten werden, deren Baryumsalz bei der Analyse Werthe ergab, die annähernd auf Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ stimmten.

Aus der Verseifungslauge liess sich mit Aether ein Oel ausziehen, das in der Kälte fest wurde. Durch Trocknen auf Thontellern und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein bei 138° schmelzender Körper erhalten.

---

[1]) A. a. O.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die auf $C_{28}H_{48}O_2$ leidlich gut stimmten.

	Berechnet für $C_{28}H_{48}O_2$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	81,5	81,8	81,8 %
H	11,6	11,6	11,7 „.

In Chloroform gelöst, zeigte der Körper mit concentrirter Schwefelsäure die Liebermann'sche[1]) Cholesterinreaction; es scheint demnach eine den Phytosterinen nahestehende Verbindung anwesend zu sein.

Als der Rückstand mit warmer 32 procent. Schwefelsäure mehrere Tage an einem warmen Orte stand und öfter umgeschüttelt wurde, schieden sich beim Erkalten aus der wässrigen Schwefelsäure schöne gelbe Krystalle aus. Dieselben liessen sich aus Essigäther umkrystallisiren und schmolzen bei 192°—193°. Eine Analyse ergab einen Gehalt von 6,9 % Schwefel.

Da sich die Hrn. Flatau und Labbé die Erforschung des Pomeranzenölrückstandes vorbehalten haben, so wurde die Untersuchung desselben nicht weiter fortgesetzt.

Quantitative Zusammensetzung.

Was nun die quantitative Zusammensetzung des Pomeranzenöles anbelangt, so berechnet sich dieselbe aus den erhaltenen Ausbeuten wie folgt:

96 % Terpene,
1 „ sauerstoffhaltige Verbindungen,
3 „ Rückstand.

Die von Terpenen und wachsartigem Rückstand befreiten sauerstoffhaltigen Antheile betragen insgesammt also nicht mehr als 1 %. Das Mengenverhältniss dieser Antheile unter sich stellt sich etwa folgendermaassen:

---

[1]) Ber. 18, (1885) 1804.

5,7 %	n-Decylaldehyd,
8,5 „	Caprylsäureester ($C_{10}H_{17}OOC_8H_{15}$),
7,0 „	Nonylalkohol,
39,4 „	d-Terpineol,
39,4 „	d-Linalool (Coriandrol).
100,0 %.	

Von den fünf hier aufgeführten Verbindungen sind die ersten vier bei der Ausführung dieser Arbeit neu aufgefunden worden, während das d-Linalool (Coriandrol) von Parry als Linalool im Allgemeinen bereits erkannt worden war.

Als bemerkenswerth muss noch hervorgehoben werden, dass zu den wesentlichen Trägern des Pomeranzenaromas gesättigte Körper mit offener Kette, nämlich Decylaldehyd, Nonylalkohol und Caprylsäureester gehören.

Leipzig, Laboratorium von Schimmel & Co., im November 1900.

Zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck;

von

C. Schall.

I.

Mit einer, nur wenig von dem Apparat O. Bleyer's und L. Cohn's[1]) abweichenden Vorrichtung stellte ich schon 1889 durch Lufteinlassung (Ber. 22, 145) die Formel D (d. h. die Gasdichte) $= s/h \,.\, C'$ — (Ia) auf. Es ist 0,02887 $C' = K$ die Constante jener Forscher. — Letztere ist für Zimmer- und Apparatentemperatur von 0° einfach

$$= \frac{22{,}36^{2}) \times 760}{\text{Volum des Apparats}} = K_0. \qquad \text{(Ib)}$$

Die Berechnung, bezüglich Anwendung der C' und K verlangt Kenntniss von Apparatvolumen und Heiztemperatur, welche durch die Lufteinlassung, oder Sodazersetzung, unmittelbar vor der Dichteermittlung, entbehrlich gemacht wird. — Ich sah daher damals von einer Constantentabelle ab.[3])

Bleyer und Cohn haben inzwischen eine anschaulich abgeleitete und grösstentheils sehr umfassend geprüfte Beziehung der K (und entsprechend C') zur absoluten Heiztemperatur, zur sogenannten Mitteltemperatur im Apparat, zu den K eines solchen von anderen Dimensionen und zu α gegeben, welche letztere aber nur für nicht zu entfernte Temperaturintervalle als genau gelten darf. Eine solche, für alle

---

[1]) Wien. akad. Ber. CVIII, Abth. IIb, S. 239 (Mai 1899).

[2]) Genügend genau.

[3]) Zumal die grössere Genauigkeit der vorher bestimmten Constante durch den, ohne Complicirtheit nicht zu beseitigenden Einfluss der wechselnden Zimmertemperatur, nicht immer gleichartiger Erhitzung der Birne, oder nicht völlig constanter Manometerstellung, zum Theil wieder aufgehoben werden kann, oder gar illusorisch wird. Es handelt sich mit anderen Worten um event. ungünstige Summirung sehr geringer Fehler, da u. a. der Wärmegrad der Aussenluft auch noch den des Manometers beeinflusst.

in Betracht kommenden Wärmeunterschiede möchte ich in Folgendem ableiten. Dieselbe gestattet unter Umständen die K sofort im Kopf zu berechnen. Mit der Veröffentlichung glaube ich nicht länger zurückhalten zu sollen.

II.

Sind V und v die Volumina von Birne und sogenanntem capillaren Theil des Dichteapparats, t, τ und t' Heiz- und Zimmertemperatur, sowie mittlerer Wärmegrad von v und bezeichnen P_0, $P_0 + h_0$, $P_0 + h_t$, $P_0 + h_t + h$ Drucke, so hat man bei Einführung eines Gas- oder Dampfvolumens v_d in den Dichteapparat bei $\tau = 0^0$

$$P_0(V + v_d + v) = (P_0 + h_0)(V + v). \qquad \text{(I)}^1)$$

Bei Erwärmung des Apparats ohne v_d kann unter Vernachlässigung der Glasausdehnung[2]) mit etwas grösserer, genügender Genauigkeit gegen früher geschrieben werden

$$P_0\{(V - v')(1 + \alpha t_x) + (v + v')(1 + \alpha t')\} = (P_0 + h_t)(V + v). \qquad \text{(II)}$$

Da der Luftraum im Apparat constant bleibt, so ist v' der Antheil Luft bei 0^0 und P_0 Mm., welcher durch Ausdehnung der erwärmten Luft nach v gepresst wird, t_x die Heiztemperatur innerhalb der Birne. Die Einführung von obigem v_d in den erhitzten Apparat giebt:

$$\begin{aligned}&(P_0 + h_t)\{(V + v_d - v'')(1 + \alpha t_x) + (v + v'')(1 + \alpha t')\}\\ &= (P_0 + h_t + h)\{(V - v')(1 + \alpha t_x) + (v + v')(1 + \alpha t')\}.\end{aligned} \qquad \text{(III)}$$

Da der Druck in allen Apparatentheilen gleich sein muss, so folgt aus (II):

$$V/[(V - v')(1 + \alpha t_x)] = v/[(v + v')(1 + \alpha t')] = P_0/(P_0 + h_t) \qquad \text{(IV)}$$

und in gleicher Art aus (III):

$$(V - v')/(V + v_d - v'') = (v + v')/(v + v'') = (P_0 + h)/(P_0 + h_t + h). \qquad \text{(V)}$$

---

[1]) In Folgendem handelt es sich um genügende Annäherungsformeln.

[2]) Die Berücksichtigung derselben ergiebt nur complicirtere Formeln ohne Aenderung des Endresultats im Sinne des hier verfolgten Zieles.

Nun kann (II) auch geschrieben werden:

$$1/\left[(1+\alpha t_x)-\alpha(t_x-t')\frac{(v+v')}{V+v}\right]=P_0/P_0+h_t). \qquad \text{(VI)}$$

Ferner folgt aus (I), (II) und (III)

$$v_d/[v_d(1+\alpha t_x)+\alpha(t_x-t')(v'-v'')]=h_0/h. \qquad \text{(VII)}$$

Führt man in (VII) den aus (V) sich ergebenden Werth von v'' ein, so ändert sich das Produkt $\alpha(t_x-t')(v'-v'')$ im Nenner links um in $-\alpha(t_x-t')v_d\,(v+v')/(V+v)$. Dadurch werden aber die links stehenden Gleichungshälften von (VII) und (VI) identisch. Einsetzung des aus (IV) berechneten v' in jene Gleichungshälften liefert schliesslich, wenn $t_x/t=\text{const.}$ und $t'/t=\text{const}_1$ gesetzt sind:

$$1/\left[1+\alpha\left\{\frac{V(1+\alpha t')\,\text{const.}+v\,(1+\alpha t_x)\,\text{const.}_1}{V(1+\alpha t')+v(1+\alpha t_x)}\right\}t\right] \qquad \text{(VIII)}$$
$$=P_0/(P_0+h_t)=h_0/h=K_0/K$$

(s. Gl. Ia und Ib S. 536).

Bei genügend kleinen Volumen von leerem Manometertheil (bis zum Metall) plus Seitenrohr der Birne, gegenüber demjenigen ihres Halses und überhaupt von v gegen V kann man in erster Annäherung $t_x/t=1$ und t'/t als Constanten betrachten[1]), und damit auch den zwischen α und t stehenden, sich mit letzterem dann sehr wenig ändernden Factor in (VIII). Letztere Gleichung darf alsdann lauten:

$$1/(1+\alpha_1 t)=K_0/K \text{ oder } K=K_0(1+\alpha_1 t). \qquad \text{(IX)}$$

Es ist $\alpha_1<0{,}00367$. Zur α_1-Bestimmung gilt (IX), auch wenn bei (II) und (III) $\tau>0^0$, indem dann höchstens t_x, t', h_t, h etwas verändert werden. Folgen die (II) und (III) entsprechenden Operationen nicht unmittelbar aufeinander, so ist es am besten, P_0+h_t, oder h, oder K für ein mittleres τ auszuwerthen (wie dies wohl schon bei Bleyer und Cohn a. a. O. der Fall ist).

---

[1]) Auch wenn letzteres nicht der Fall, ist der Einfluss von t'/t bei kleinen v/V äusserst gering auf α_1, s. u. Die Feststellung einer Zunahme von t' mit t im Kopf des Birnenhalses gelingt übrigens leicht.

Nach Gl. (Ia), und wenn m und s das Molekular- und Substanzgewicht, h die Druckvermehrung durch Substanzvergasung bedeuten, würde m einfach $= K_0(1 + \alpha_1 t)\, s/h$. (X)

Den für (IX) genannten Bedingungen scheint bereits der Apparat von Bleyer und Cohn mit $V + v = (275 + 12)$ Ccm. zu entsprechen. Nach Gl. (Ib) S. 536 wird $K_0 = 59{,}2$, α_1 nach (IX) bei 100°, wenn $K_{100} = 79{,}5$ (a. a. O.) zu $(79{,}5 - 59{,}2)/(59{,}2 \times 100) = \mathbf{0{,}00343}$, bei 110° ($K_{110} = 81{,}87$ gesetzt a. a. O.) $= \mathbf{0{,}00348}$, bei 140° (87,83) $= \mathbf{0{,}00345}$, bei 183° (97,33) $= \mathbf{0{,}00352}$, bei 262° (111,43) $= \mathbf{0{,}00337}$. Die Zahlen schwanken in der That unregelmässig um den Mittelwerth **0,00345**. — Damit wird Gl. (IX) zu

$$K = 59{,}2\,(1 + 0{,}00345\, t) = 59{,}2 + 0{,}207\, t \text{ abgerundet } = 60 + 0{,}2\, t \qquad \text{(XI)}$$

und damit

$$m = (60 + 0{,}2\, t)\, s/h. \qquad \text{(XII)}$$

Die Differenz gegen mindestens eine der von Bleyer und Cohn gegebenen Constanten K bleibt stets unter 1 % (s. folg. Tabelle).

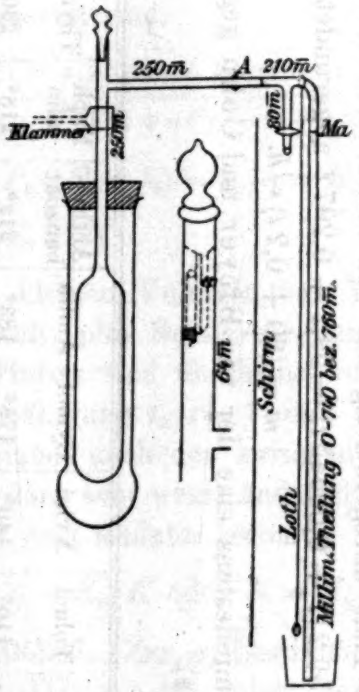
Heizflüssigkeit	Benzol	H_2O	Toluol	Xylol	Cymol	Anilin	Aethylbenzoat	Naphtalin	Thymol	Amylbenzoat	$NH(C_6H_5)_2$	Hg	S
$t =$	80°	100°	110°	140°	175°	183°	212°	218°	230°	262°	310°	360°	448°
ber. XI	**76**	**80**	**82**	**88**	**95**	**96,6**	**102,4**	**103,6**	**106**	**112,4**	**122**	**132**	**149,6**
Bl. C. 2a	—	*79,5*	*81,87*	*87,83*	—	*97,33*	—	—	—	*111,43*	—	—	—
Bl. C. 2b	—	—	*82,97*	*88,99*	—	*98 24*	—	—	—	*113,8*	—	—	—
Bl. C. ber. 1a	75,91	79,98	82,02	88,07	95,07	96,65	102,39	103,57	105,93	112,08	121,42	130,94	147,37
Bl. C. ber. 1b	75,44	79,66	81,90	88,24	95,58	97,28	103,2	104,3	107	113,7	122,5	132,3	149,6

Mit Formel XII sind demnach die Constanten Bleyer's und Cohn's sozusagen sofort im Kopf zu berechnen und es scheint mir, dass keine der von jenen Autoren für ihre Constanten angegebenen, theoretischen Berechnungsmethoden (auch nicht die Interpolation zwischen den K) mit gleicher Schnelligkeit bei genügender Genauigkeit arbeiten.

Noch bedeutend kleinere Dimensionen ergaben bis zu 50 (und nicht mehr) Mm. Anfangsdruck der Substanzvergasung ausreichende Anwendbarkeit der Formel

$$m = (73{,}9 + 0{,}223\,t)\,s\,/\,h \qquad \text{(XIII)}$$

für einen ganz aus Glas gefertigten und darum haltbarsten Apparat.[1])



[1]) S. Figur.

	Innere Weite der Birne (35 Mm.)	
Volum	210 Ccm.	
Birnenhals (6 Mm.), Birnenkopf (6—7 Mm.), Seitenrohr (3 Mm.),		
Volum	17 Ccm.	
	Manometer (3 Mm.).	
Volum	3 Ccm.	

Letzterer Rauminhalt geht vom Schliffstück A bis zur Marke Ma (40 Mm. unter dem mittleren Barometerstand des Orts, niedrigster Queck-

Substanz	t	s	h	P_0+h_t	m gef.	m ber.
		Mgrm.	Mm.	Mm.		
Aethylvalerat [1])	108° (Toluold.)	9,4	7,1	50,0	130	130
Phenylsenföl	181° (Anilind.)	15,3	13,0	54,0	135	135
Anilin	108°	10,0	10,4	22,6	94	93
Propions. Amyl	181°	14,6	11,5	41,6	145	144
„ „	181°	14,8	11,5	39,8	147	144
Anthrachinon	315° (Phenanthrend.)	22,3	14,8	31,2	217	208

Am bequemsten wäre es, das vorgeschriebene $V+v$ möglichst genau einhalten und dann ausmessen zu lassen, da alsdann die Formel sofort mit dem Apparat geliefert werden kann, indem K_0 nach Gl. Ib bekannt und α_1 gegenüber kleinen Volumdifferenzen als constant zu betrachten ist (s. Gl. VIII).

Die Gleichung $K_1 / K_2 = K_1' / K_2'$, von Bleyer und Cohn, in welcher K_1' und K_2' sich auf einen anderen Apparat beziehen, gilt nur genau, wenn $\alpha_1 = \alpha_1'$ (s. Gl. VIII). Dies scheint bei ihren Constanten für das Paraffinölmanometer [2]) sehr nahe der Fall gewesen zu sein, da sie elfmal grösser als diejenigen der Tabelle (S. 539) ausfielen.

Multiplicirt man Gl. XI ebenfalls mit 11, so kommt

$$K = 660 + 2{,}2\,t.$$

Nachfolgend stehen die so berechneten Werthe in dritter Reihe, in zweiter die in Millimeter Quecksilber ausgedrückten K

---

silberstand vor der Vergasung) und bis zum Helm. Der nicht zu fest eingesetzte, in der oberen Hälfte gut eingefettete Glasstopfen trägt eine mit demselben drehbare Glascheidewand a, hinter welcher auf halbem Horizontal-Halsverschluss das mittelst Glasrohr eingeführte Substanzröhrchen ruht. Es schiebt bei mässiger Stopfendrehung a das Röhrchen vom Verschluss fort, so dass es hinabfällt. Für höhere Temperaturen erwies sich Vaseline als Stopfen-Schmiermittel zu flüssig. — Ist P_1 (nicht zu weit von $P_0 + h_t$) der Druck am Ende der Vergasung, $^2/_3\ P_1$ zu Beginn derselben, so wurde s nicht grösser als

$$\frac{1{,}3\ M\ P_1}{273 + t}\ \text{Mgrm.}$$

genommen (M = einfachstes Mol.-Gew. s. Ber. 25, 1491).

[1]) Das Substanzröhrchen wurde mit einem Tropfen Wood'scher Legirung versiegelt.

[2]) A. a. O. 20, 900—25, 1899.

von Bleyer und Cohn (S. 539), von ihnen mit elf multiplicirt, (a. a. O.), die erste Horizontale nehmen die für Paraffinöl, nach ihnen, geltenden Zahlen ein.

(Wasser)	869	Mm.,	(Toluol)	910	Mm.,	(Xylol)	978	Mm.,
„	875,6	„	„	900	„	„	968	„
„	880	„	„	902	„	„	968	„
(Anilin)	1058	Mm.,	Amylbenzoat	1232	Mm.,	Diphenylamin	1316	Mm.
„	1067	„	„	1232	„	„	1330	„
„	1062,6	„	„	1236,4	„	„	1342	„

Die 4. und 6. Zahl der letzten Columne werden für 182°[1]) und 302°[2]) statt 183° und 310° genauer.

Gleichung (VIII) gestattet schliesslich, wie leicht ersichtlich, eine Ermittlung der Dichte ohne Kenntniss von $V + v$ und t, allerdings unter Mitnahme einer Barometerablesung und einmaliger Ermittlung von K_0 (z. B. durch Lufteinlassung bei $t = \tau$) bei jeder neuen Birne. Es ist

$$m = \frac{K_0 \cdot s (P_\tau + h_\tau)(1 + \alpha\tau)}{P_\tau \cdot h}; \quad (P_\tau,\ h_\tau, = P_0,\ h_t \text{ bei } \tau),$$

$$K_0 \text{ z. B. } = \frac{169936\, H}{v \cdot B_c}$$

(H = Druckvermehrung in Millimeter von v Cubikcentimeter eingelassener Luft von τ^0 unter B_c Millimeter), wenn das Luftgewicht nicht bekannt ist.

Zürich, August 1900.

---

[1]) Kahlbaum, Siedetemp. u. Dr. S. 84.
[2]) Graebe, Ann. Chem. 238, 363.

Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzylmonoxime;

von

Giacomo Ponzio.

In zwei früher in der „Gazzetta Chimica Italiana" publicirten Abhandlungen[1]) habe ich über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aliphatische Isonitrosoketone R.CO.C(NOH).R′ (Monoxime der α-Biketone) berichtet und bewiesen, dass im Allgemeinen Acyldinitrokohlenwasserstoffe $R.CO.C(N_2O_4).R'$ und auch, durch Hydrolyse dieser letzteren, Binitrokohlenwasserstoffe $R'.CH(N_2O_4)$ gebildet werden.

Ich habe jetzt die Versuche auf aromatische Isonitrosoverbindungen erweitert, und zu diesem Zweck habe ich als Ausgangsmaterial die zwei isomeren Isonitrosobenzylphenylketone $C_6H_5.CO.C(NOH).C_6H_5$ (α- und γ-Benzilmonoxim) gewählt, in der Voraussicht, dass, wenn auch das Benzoylphenyldinitromethan $C_6H_5.CO.C(N_2O_4).C_6H_5$ nicht zu isoliren wäre, wenigstens durch Einwirkung von Wasser das noch nicht beschriebene Phenyldinitromethan $C_6H_5.CH(N_2O_4)$ erhalten werden sollte.

Meine Versuche haben gezeigt, dass sowohl das α-Benzilmonoxim (Schmelzp. 137°—138°) wie auch γ-Benzilmonoxim (Schmelzp. 113°—114°) das ganz gleiche Verhalten haben, und ferner, dass die Reaction gar nichts mit jener von aliphatischen Isonitrosoketonen gemein hat; in der That bildet sich Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, p-Nitrobenzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4(NO_2)$, und kleine Mengen von Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ und p-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)CO_2H$.

Die Bildung von p-Nitrobenzil ist gewissermaassen ähnlich der von Bimethylnitrophenyloxypyrrodiazol

$$(CH_3)_2(C_2N_3O)C_6H_4(NO_2),$$

das ich bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Biacetylhydrazoxim bemerkt habe.[2])

10 Grm. Benzilmonoxim werden in absolutem Aether gelöst und mit 4,1 Grm. salpetersäurefreiem und über Phosphorsäure-

[1]) Gazz. Chim. Heft 27, I, 271 (1897) und 29, I, 277 (1899).

[2]) Das. Heft 28, I, 173 (1898).

anhydrid destillirtem Stickstofftetroxyd behandelt. Man bemerkt zuletzt eine roth-braune Färbung, welche dann grün und endlich gelb wird, ohne Gasentwicklung und ohne bemerkenswerthe Temperaturerhöhung. Nach zweistündigem Stehen fügt man etwas Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, um den Aether zu entfernen. Die so erhaltene gelbe Masse wurde mit siedendem Wasser extrahirt; durch Verdunsten des Wassers erhielt man kleine Mengen Benzoësäure (durch Sublimation getrennt) und p-Nitrobenzoësäure, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 238° schmilzt.

Der unlösliche Rückstand (ca. 7 Grm.) besteht aus einer Mischung von Benzil mit p-Nitrobenzil, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden können. Man erhält so das Benzil in gelben Nadeln, bei 93° schmelzend, und das p-Nitrobenzil (weniger löslich) in gelben Blättchen, deren Schmelzpunkt nicht über 138°—139° lag, während Hausmann[1]) 141°—142° angiebt.

	Berechnet für $C_{14}H_9NO_4$:	Gefunden:
N	5,49	5,47 %.

Als Bestätigung habe ich das Dioxim desselben dargestellt, das bei 226° unter Zersetzung schmilzt, wie das p-Nitrobenzildioxim von Hausmann.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
N	14,73	14,53 %.

Die Trennung des Benzils von dem p-Nitrobenzil geschieht auch durch Behandlung der pulverisirten gelben Masse mit Eisessig in der Kälte, in dem nur das Benzil gelöst wird. Man fügt dann in der Eisessiglösung Phenylhydrazin hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich eine breiige Masse von gelben Nadeln ausscheidet, welche aus Benzylosazon besteht.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_4$:	Gefunden:
N	14,85	14,02 %.

Das p-Nitrobenzil, welches unlöslich zurückbleibt (1,5 Grm.), wird leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Turin, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Ber. 23, I, 522 (1890).

Ueber die Condensation der α-Benzylzimmtsäure (Benzylidenhydrozimmtsäure) zu α-Benzylidenhydrindon;

von

Dr. Bastian Schmid.

(Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München.)

Bei ihren Untersuchungen über die Befähigung substituirter Hydrozimmtsäuren zur Ringschliessung unter Bildung von Hydrindonderivaten haben W. v. Miller und Rohde[1]) constatirt, dass ausser den im Benzolkern an beliebiger Stelle durch Halogen oder Alkyl substituirten Hydrozimmtsäuren auch die in der Seitenkette in α-Stellung substituirten Säuren dieser Gruppe, wie α-Methylhydrozimmtsäure und α-Phenylhydrozimmtsäure, zur Ringschliessung befähigt sind.[2])

Noch nicht untersucht waren in dieser Hinsicht die relativ leicht zugängliche α-Benzylhydrozimmtsäure von Oglialoro[3]) und die für die Darstellung derselben nothwendige α-Benzylzimmtsäure, welche auch als α-Benzylidenhydrozimmtsäure aufgefasst werden kann. Auf Anregung des Hrn. Dr. Rohde hatte ich es daher unternommen, diese beiden Säuren auf Hydrindonbildung zu untersuchen, musste mich aber in der Folge auf die Benzylzimmtsäure beschränken, da sich die Verhältnisse bei der α-Benzylhydrozimmtsäure verwickelter gestalteten, wie vorausgesetzt worden war, und mir für meine Arbeit nur ein kurzes Sommersemester zur Verfügung stand.

I. Darstellung der α-Benzylzimmtsäure (α-Benzylidenhydrozimmtsäure),

$$C_6H_5.CH{=}\overset{\displaystyle CH_2.C_6H_5}{\overset{|}{C}}.COOH, \text{ bezw. } C_6H_5.CH_2.\overset{\displaystyle CHC_6H_5.}{\overset{\|}{C}}.COOH$$

Dieselbe wurde in der von Oglialoro beschriebenen Weise durchgeführt, indem ich molekulare Mengen von Benzaldehyd

[1]) Ber. 22, 2, 1880; 23, 1, 1881, 587 u. 25, 1, 2095.

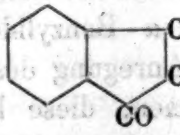
[2]) Dass auch β-substituirte Hydrozimmtsäuren der Hydrindonbildung fähig sind, haben Liebermann und Hartmann gezeigt (Ber. 25, 2129).

[3]) Oglialoro, Gazz. chim. ital. 20, 163.

(246 Grm.) und scharf getrocknetem hydrozimmtsaurem Natron (377 Grm.) mit der $1^3/_4$ Mol. entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid während 6 Stunden im Oelbad auf 160° erhitzte.

Die durch Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser erhaltene Rohsäure reinigte ich, statt durch Umkrystallisiren aus Petroläther, durch Auskochen mit Wasser, und zwar wurde dieses Verfahren durch Einleiten von Dampf wesentlich gefördert. Bei öfterem Auskochen wurde die anfangs ölige Flüssigkeit immer zäher, verlor dann den flüssigen Charakter überhaupt und wurde schliesslich nach achtmaliger Wiederholung des Prozesses fest. Zweimaliges Umkrystallisiren dieses Produktes aus Methylalkohol, der sich, nebenbei erwähnt, als bestes Krystallisationsmittel bewährte, ergab dann die Säure rein mit dem von Oglialoro angegebenen Schmelzpunkt von 158°—159°. Leider betrug die Gesammtausbeute nur 90 Grm., da ich durch einen Unfall eine erhebliche Menge des Produktes verloren hatte.

Das Condensationsprodukt,



Die innere Condensation der Benzylzimmtsäure verläuft ausnehmend glatt und leicht. Es genügt zu diesem Zwecke, die Säure in etwa die 15fache Menge reine concentrirte Schwefelsäure einzutragen und damit stehen zu lassen. Die Säure geht dann binnen kurzem mit gelber Farbe in Lösung, und wenn man dann die Lösung in Wasser giesst, fällt das Condensationsprodukt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Verarbeitet man grössere Mengen Benzylzimmtsäure, so ist es vortheilhaft, die Condensation durch schwaches Erwärmen zu unterstützen. Die Wasserabspaltung verläuft dann schon in wenigen Minuten, und es genügt etwa die fünffache Menge des Gewichtes der Benzylzimmtsäure an SO_4H_2. Ueber 60° hinauszugehen, ist schädlich, weil dann Spuren von SO_2 auftreten, die auf Zersetzung hindeuten.

Das beim Eingiessen in Wasser ausgefallene Condensationsprodukt wurde zur Entfernung von etwa vorhandener noch un-

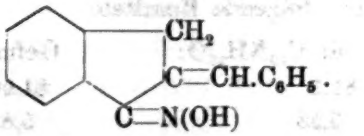
veränderter Benzylzimmtsäure zunächst mit Sodalösung behandelt und sodann — nach sorgfältigem Auswaschen mit H_2O und Trocknen — auf einem Thonteller aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten und Stehen der Lösung schied es sich in gelblichen, tafelförmigen Krystallen von rhombischen Umrissen aus, die aber bisweilen prismatischen und selbst nadelförmigen Habitus annehmen. Im letzteren Falle waren dieselben anfänglich glänzend, wurden aber beim Stehen auch innerhalb ihrer Mutterlauge rasch trüb, so dass es fast aussieht, als wenn das Produkt in zwei verschiedenen Formen krystallisiren könnte. Der Schmelzpunkt wurde aber stets zu 113°—114° gefunden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O$:	Gefunden:
C	87,27	87,14 %
H	5,90	6,13 „ .

Es war nun wünschenswerth, von diesem Körper ein Hydrazon und ein Oxim herzustellen, um auf diese Weise die Ketongruppe in demselben nachzuweisen. Hierbei verfuhr ich folgendermaassen:

1. Das Oxim,



Ein Gewichtstheil Condensationsprodukt (3 Grm.) wurde in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, dazu eine sehr concentrirte wässrige Auflösung der dreifachen theoretischen Menge von salzsaurem Hydroxylamin gegeben (4,3 Grm.) und nach Auflösung des hierbei ausfallenden flockigen, röthlich-weissen Niederschlags durch einen reichlichen Zusatz von Alkohol eine ebenfalls sehr concentrirte wässrige Lösung der dreifachen theoretischen Menge Aetzkali (7 Grm.) hinzugefügt.[1]) Ohne Rücksicht auf den ausgefallenen Niederschlag von KCl wurde nun die Reactionsflüssigkeit im siedenden Wasserbade am Rück-

[1]) Vergl. Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers, III. Aufl. S. 270.

flusskühler so lange erhitzt, bis eine Probe beim Eingiessen in Wasser auch bei einigem Stehen keine Trübung mehr entstehen liess, also alles Condensationsprodukt in alkalilösliches Oxim übergegangen sein musste. Als dieser Punkt nach etwa vierstündigem Kochen erreicht war, wurde die gelbe Reactionsflüssigkeit zur Lösung des ausgeschiedenen KCl in das mehrfache Volumen H_2O gegossen und nun das Oxim durch Einleiten eines lebhaften Stroms von CO_2 ausgefällt. Dasselbe scheidet sich zunächst in klebrigen, gelblichen Flocken ab, wird aber beim Stehen, namentlich wenn man mit Eis kühlt, fest und zerreiblich und lässt sich dann gut filtriren. Seinen Charakter als Oxim verräth es dadurch, dass es mit Alkali, so lange es noch frisch gefällt ist, leicht (mit gelber Farbe) in Lösung geht und durch CO_2 wieder ausgefällt wird. Bemerkenswerth ist der starke Opiumgeruch des frischgefällten Produktes.

Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol kann das Oxim bei längerem Stehen in charakteristischen, halbkugeligen, grüngelben Warzen, die aus kleinen, radialförmig gelagerten Säulchen zusammengesetzt sind, erhalten werden.

Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 184°—187°; jedoch kann durch rasches Erhitzen der Schmelzpunkt bis auf ca. 190° gebracht werden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{16}NH_{13}O$:	Gefunden:
C	81,7	81,06 %
H	5,53	5,83 „
N	5,95	6,35 „.

Neben dem oben beschriebenen Oxim konnte durch Einengen der Mutterlauge noch ein zweites Produkt gewonnen werden, welches in gelben, sternförmig geordneten, kurzen, harten Nadeln vom Schmelzp. 155° krystallisirte. Es löste sich in warmem Alkali, wenn auch schwierig, und fiel auf Einleiten von CO_2 wieder heraus, so dass vielleicht das stereomere zweite Oxim darin vorliegt. Die erhaltene Menge war aber zu gering, um es zu untersuchen.

2. Das Hydrazon.

Die Darstellung desselben bereitete erhebliche Schwierigkeiten und konnte wegen Mangel an Zeit und Material nicht

so weit zum Abschluss gebracht werden, dass eine Analyse des erhaltenen Produktes möglich gewesen wäre. Immerhin beweisen die erhaltenen Resultate, dass Hydrazonbildung stattfindet.

Ich übergehe die zahlreichen erfolglosen Versuche, welche gemacht wurden, um das Hydrazon durch Stehenlassen, resp. mehr oder minder langes Erwärmen in ätherischer alkoholischer und essigsaurer Lösung zu erhalten und wende mich gleich demjenigen Verfahren zu, bei welchem es mir gelang, zu einem krystallisirten Produkt zu kommen. Dieses Verfahren bestand darin, dass ich das Condensationsprodukt mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin im Schwefelsäurebade auf etwa 150° erhitzte. Das Erhitzen wurde 4 Stunden lang fortgesetzt, dann wurde die dunkelrothbraune Reactionsflüssigkeit in H_2O gegossen und die ausfallende bräunliche, halbflüssige Masse wiederholt mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, um das überschüssige, resp. unverbrauchte Phenylhydrazin zu entfernen. Das hierbei zäh und heller werdende Produkt wurde sodann in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und letzterer langsam verdunstet. Der grössere Theil des gelösten Produktes scheidet sich hierbei in Form rothbrauner Harztropfen ab; daneben aber beobachtet man deutlich Krystallwarzen. Durch Behandeln der ganzen Masse mit Aether lassen sich dieselben einigermaassen von dem Harz, in dem sie eingebettet sind, trennen. Am besten aber bringt man das Harz und die Krystallmasse zusammen auf einen Thonteller und setzt nun das Ganze unter einer Glocke der Wirkung von Aetherdämpfen aus. Auf diese Weise ist es möglich, das Harz, das sich in den Teller zieht, sehr vollständig von den krystallisirten Antheilen zu trennen, und dieselben lassen sich dann ohne weitere Schwierigkeiten aus Alkohol umkrystallisiren. Wider Erwarten gelang es aber nicht, zu einem Produkt mit constantem Schmelzpunkt zu kommen. Derselbe betrug 125° für das Rohprodukt, erhöhte sich aber durch Umkrystallisiren, ohne dass ich, wegen Mangel an Material, zu einem Ende kommen konnte. Dass indessen thatsächlich ein Hydrazon vorlag, schliesse ich aus dem grossen N-Gehalt des Produktes und seiner bei vielen Hydrazonen in ähnlicher Weise blaugrünen Farbenreaction mit concentrirter SO_4H_2 und Eisenchlorid.

Ich wandte mich jetzt zunächst der Darstellung und Condensation der Benzylhydrozimmtsäure zu.

Darstellung der α-Benzylhydrozimmtsäure (Dibenzylessigsäure),

$$C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.COOH.$$

Dieselbe geschieht am besten nach der von Gattermann[1]) für die Hydrozimmtsäure angegebenen Modification. Ich fand aber, dass es zweckmässig ist, mindestens das Einundeinhalbfache der dort angegebenen Menge Natriumamalgam bei der Reduktion anzuwenden, weil sonst erhebliche Mengen unveränderter Benzylzimmtsäure zurückbleiben, die durch Krystallisation kaum vollständig weggeschafft werden können und eine Wiederholung der Reduktion nothwendig machen.

Die reine Säure schmilzt bei 87°[2]) und wird in Sodalösung durch Permanganat erst bei längerem Stehen oxydirt; Benzylzimmtsäure entfärbt Permanganatlösung unter den gleichen Umständen dagegen momentan und kann daher leicht und selbst noch in sehr geringen Mengen neben der Hydrosäure erkannt werden. Die Ausbeute an letzterer Säure betrug 90 %.

Analog der Behandlung der Benzylzimmtsäure wurde die Benzylhydrozimmtsäure zur Erzielung der Condensation sowohl in der Kälte wie in der Wärme der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ausgesetzt, wobei aber schon gleich insofern ein Unterschied gegenüber dem Verlauf des Processes bei der Benzylzimmtsäure zu beobachten war, als beim Eingiessen der Lösung in Wasser kein Niederschlag ausfiel. Ich schloss daraus auf eine Sulfurirung und versuchte deshalb in der Weise mein Ziel zu erreichen, dass ich einerseits die Benzylhydrozimmtsäure längere Zeit mit auf 0° gekühlter SO_4H_2 stehen liess, andererseits aber durch Eintragen in SO_4H_2 von 150° momentan in Lösung brachte und dann die Reactionsflüssigkeit sofort auf zerstossenes Eis goss. Aber auch auf diese Weise konnte ich die Sulfurirung nicht vermeiden, und es wäre nun entweder

---

[1]) Gattermann, Praxis der org. Chemie, 3. Aufl., S. 262.

[2]) Vergl. Michael u. Palmer, Americ. Journ. 7, 70.

nöthig gewesen, noch andere Condensationsmittel zu probiren, oder aber durch Behandlung der Reactionsflüssigkeit mit Blei- oder Baryumcarbonat etc. die Sulfosäure zu fassen. Da mir aber nur beschränkte Zeit zur Verfügung stand, und ich von Hrn. Dr. Rohde darauf aufmerksam gemacht worden war, dass Kipping[1]) durch Condensation von α-Hydrindon mit Benzaldehyd eine Verbindung dargestellt habe, welche mit dem aus der Benzylzimmtsäure von mir erhaltenen Condensationsprodukt nach Bildungsweise und Beschreibung identisch sein musste, so zog ich vor, das Produkt von Kipping darzustellen, um dadurch die Constitution meiner eigenen Verbindung einwandfrei aufzuklären.

Darstellung des Benzylidenhydrindons von Kipping und Vergleich desselben mit dem Condensationsprodukt aus Benzylzimmtsäure.

Zur Darstellung des Körpers von Kipping ging ich von 200 Grm. Zimmtsäure aus, stellte zunächst die Hydrosäure dar und verwandelte dann dieselbe mittelst PCl_5 in ihr Säurechlorid. Dasselbe ging bei einem Druck von etwa 30 Mm. bei 125° über; die Ausbeute betrug 83 Grm. Nach Kipping wurden nun 25 Grm. Säurechlorid in 40 Grm. zwischen 60° bis 70° übergehenden Petrolbenzins gelöst und sodann unter Abkühlung mit 25 Grm. Aluminiumchlorid digerirt. Die unter lebhafter Salzsäureabspaltung sich vollziehende Reaction wurde durch nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig zu Ende geführt, zur erkalteten, zähflüssigen und schwarzbraungefärbten Reactionsmasse vorsichtig so lange Eiswasser hinzugefügt, bis dieselbe unter Abscheidung eines braunen Oeles vollständig aufgelöst war, und dann das Indon mit Wasserdampf als ein gelbliches Oel übergetrieben. Die Isolirung des Produktes, das beim Abkühlen rasch erstarrte, erfolgte nicht durch Filtration, sondern durch Ausschütteln mit Aether, da das Hydrindon in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb es als ein gelblich gefärbtes Oel, das beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte, welche

[1]) Vergl. Journ. chem. Soc. (1894) 1, 480—503; Ref. Ber. 27, S. 513.

aus den von Kipping beschriebenen, oft mehr wie 1 Cm. grossen Krystalltafeln von rhombischen Umrissen besteht. Der Schmelzpunkt des schwach nach Menthol riechenden Produktes wurde übereinstimmend mit Kipping zu 40° gefunden. Die Ausbeute betrug 32 Grm.

Zur Herstellung des Condensationsproduktes von Kipping kam zunächst nur 1 Grm. Hydrindon zur Anwendung. Dasselbe wurde mit einer hinreichenden Menge Benzaldehyd auf dem Wasserbade gelöst und mit etwa einem Cubiccentimeter einer Lösung von alkoholischem Kali versetzt. Hierbei trat ein charakteristischer Farbenwechsel in Grünbraun auf, und beim Reiben der Reactionsflüssigkeit mit einem Glasstab wurde dieselbe ziemlich rasch fest. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde das Produkt in Blättchen von rhombischen Umrissen erhalten, welche bei 113°—114° schmolzen.

Dieser günstige Verlauf der Reaction veranlasste mich, gleich 25 Grm. Hydrindon in Angriff zu nehmen. Merkwürdigerweise verlief aber diesmal die Reaction sehr ungünstig, indem weder auf Zusatz von alkoholischem Kali zu der auf dem Wasserbad erwärmten Mischung mit Benzaldehyd ein vollständiges Erstarren der Reactionsmasse stattfand, noch auch ein reines Produkt erhalten werden konnte. Demselben waren vielmehr sehr beträchtliche Mengen eines bei 245° schmelzenden Nebenproduktes beigemischt[1]), welches selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol nicht vollständig aus dem Benzylidenhydrindon von Kipping zu entfernen war. Erst als ich einen 50 procent. Methylalkohol anwandte, konnte ich durch oftmaliges Auskochen eine Reinigung bewirken.

Ich hatte nun noch 6 Grm. vom Kipping'schen Hydrindon zur Verfügung, die ich theilweise unter denselben Umständen wie die 25 Grm. zur Condensation brachte, nur mit dem Unterschiede, dass ich etwas mehr als die theoretische Menge Benzaldehyd zugab, um auf diese Weise der Bildung des oben beschriebenen Nebenproduktes vorzubeugen, allein auch das hatte keinen besseren Erfolg. Hingegen bekam ich eine quantitative Ausbeute und ein reines Produkt, als ich statt unter Erwärmung auf dem Wasserbad, wie es bei allen vorher-

[1]) Auch Kipping wies schon darauf hin, dass seinem Produkt Spuren eines hochschmelzenden Körpers beigemischt sind.

gegangenen Versuchen der Fall war, den Process unter Kühlung ausführte, so dass ich diese für das wesentliche Moment zur Erzielung einer glatten Condensation bezeichnen muss.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren meines und des Kipping'schen Condensationsproduktes erhielt ich beide in den oben beschriebenen gelblichen Blättchen, die bei langsamem sowohl wie schnellem Erhitzen immer gleichzeitig schmolzen und zwar im ersteren Fall bei 112°—113°, in letzterem einige Grade höher.

Bezüglich des Hydrazons und Oxims kann ich mich kurz fassen. Beide wurden in der früher beschriebenen Weise dargestellt und bei beiden waren die Erscheinungen und Resultate die gleichen wie oben. Um die Identität der beiden Condensationsprodukte noch weiter darzuthun, stellte ich noch das von Kipping beschriebene Bromprodukt (seines Benzylidenhydrindons) aus meinem Condensationsprodukte dar.

Dasselbe entstand, als ich nach der Vorschrift von Kipping mein Condensationsprodukt in Chloroform zur Lösung brachte und mit der ebenfalls in Chloroform gelösten theoretischen Menge Brom 24 Stunden lang stehen liess.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Chloroformlösung verdunsten gelassen und auf diese Weise eine weisse Krystallmasse erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol in seidenglänzenden Nadeln erhalten wurde, die bei 144°—145° schmolzen und beim Kochen mit alkoholischem Aetznatron einen Farbenwechsel durch Braun und Grün zu prächtigem Violett zeigten.

Diese Uebereinstimmung im Verein mit der Identität der Oxime beider Körper und der gleiche Schmelzpunkt beider Condensationsprodukte lässt mit Sicherheit den Schluss zu, dass hier gleiche Produkte vorliegen. Da nun bezüglich des Produktes von Kipping seiner Bildung nach kein Zweifel obwalten kann, dass man es hier mit dem α-Benzylidenhydrindon zu thun hat, so ist damit bewiesen, dass die innere Condensation der Benzylzimmtsäure, die man ja, wie ich schon erwähnt habe, auch als α-Benzylidenhydrozimmtsäure auffassen kann, genau nach dem Schema verläuft, welches W. v. Miller und Rohde für α-substituirte Hydrozimmtsäure angenommen haben.

München, 6. November 1900.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLII. Zur Kenntniss der o- und p-Chlorphenylessigsäure;

von

H. Mehner.

Von den Chlorsubstitutionsprodukten der Phenylessigsäure ist die p-Chlorphenylessigsäure mit ihren Salzen von Neuhof[1]) zuerst dargestellt, ihre Ester sind von v. Walther und Wetzlich beschrieben worden.[2]) Die o-Chlorphenylessigsäure ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Zur Darstellung von o-Chlorphenylessigsäure geht man vom o-Toluidin aus. Dasselbe wird nach Sandmeyer in o-Chlortoluol übergeführt, indem das o-Diazotoluolchlorid in wässriger Lösung zu Kupferchlorür fliessen gelassen wird. Die sich zunächst bildende Kupferchlorürdiazosalzdoppelverbindung scheidet unter stürmischer Stickstoffentwicklung o-Chlortoluol ab. Letzteres wird mit Wasserdampf destillirt, durch Behandeln mit Natronlauge von Kresol und durch zweimalige vorsichtige Destillation von o-Azotoluol befreit. Das so erhaltene o-Chlortoluol führt man in bekannter Weise durch Einleiten von Chlor bei Siedehitze in o-Chlorbenzylchlorid über.

Das o-Chlorbenzylchlorid lässt sich durch Kochen mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Cyankalium nur schwierig in das entsprechende Cyanid überführen. Je 150 Grm. o-Chlorbenzylchlorid werden folgendermaassen verarbeitet: 75 Grm. Kaliumcyanid werden in kochendem Wasser gelöst, dann giebt man das o-Chlorbenzylchlorid zu, und so viel Alkohol, dass die beiden Schichten sich mischen. Die Reactionsflüssigkeit wird nunmehr 8 Stunden lang am Rückflusskühler in einem Wasserbade gekocht, dessen Siedetemperatur zweckmässig durch Zusatz von Kochsalz etwas erhöht ist. Nach

---

[1]) Ann. Chem. 147, 346.

[2]) Dies. Journ. [2] 61, 195.

dem Erkalten wird von dem ausgeschiedenen Salz abfiltrirt, mit Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch vorsichtige Destillation von der Hauptmenge des Alkohols befreit. Das zurückbleibende Oel wird mit Wasser gewaschen und mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung von den beim Arbeiten mit Cyankalium leicht und regelmässig entstehenden Zersetzungsprodukten abfiltrirt, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und das rückständige braune Oel zuerst zweimal unter stark vermindertem, schliesslich mehrmals bei Atmosphärendruck fractionirt. Das Cyanid konnte allerdings auf diesem Wege nicht vollständig rein erhalten werden. Ein peinlich fractionirtes Produkt zeigte den Siedep. 240°—242°. Es ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch.

Während der grösste Theil des o-Chlorbenzylcyanids auf o-Chlorphenylacetamid und o-Chlorphenylessigsäure verarbeitet wurde, fand ein geringer Theil Verwendung zu einigen Reactionen zwecks näheren Studiums des Nitrils.

o-Chlorbenzyl-phenyl-amidin,

$$Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Die Darstellung dieses Körpers geschieht in bekannter Weise durch Erhitzen des o-Chlorbenzylcyanids mit Anilin. Das erhaltene Amidin lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Es bildet schwach bräunliche Nadeln vom Schmelzp. 117°.

0,1871 Grm. Substanz gaben 18,1 Ccm. N bei 15,5° und 754 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N	11,48	11,27 %.

o-Chlorphenylthioacetamid, Thioamid der o-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.CS.NH_2$, bezw.

$$Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.C\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown NH\end{matrix}.$$

Darstellung: o-Chlorbenzylcyanid wird in alkoholischem Ammoniak gelöst, die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Ganze im Druckkolben 2 Stunden lang auf

100° erhitzt. Beim Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein bald erstarrendes, gelbliches Oel. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man rein weisse Blättchen vom Schmelzp. 137°.

0,1868 Grm. Substanz gaben 0,3459 Grm. CO_2 u. 0,0776 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_8H_8NSCl:	Gefunden:
C	51,72	50,51 %
H	4,35	4,65 „.

Das Thioamid ist unlöslich in Petroläther und Ligroïn, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Amid der o-Chlorphenylessigsäure, o-Chlorphenylacetamid, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.CO.NH_2$.

Wie schon oben erwähnt, wurde der grösste Theil des o-Chlorbenzylcyanids in das o-Chlorphenylacetamid übergeführt. Zu diesem Zwecke wird das Nitril in concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von wenig Wasser die Lösung $^1/_2$—1 Stunde lang stehen gelassen. Beim darauf folgenden Eingiessen derselben in viel kaltes Wasser scheidet sich das Amid in krystallinischen Flocken von weisser Farbe aus. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, bildet es weisse Blättchen vom Schmelzp. 175°. Es ist leicht löslich in absolutem und verdünntem Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol und Wasser, wenig in kaltem, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn und Petroläther.

I. 0,2316 Grm. Subst. gaben 0,4790 Grm. CO_2 u. 0,1037 Grm. H_2O.
II. 0,1765 Grm. Substanz gaben 13,1 Ccm. N bei 25,5° u. 754 Mm. Barometerstand.

		C	H	N
Berechnet für C_8H_8NOCl:		56,62	4,76	8,28 %
Gefunden:	I.	56,42	5,01	—
	II.	—	—	8,26 „.

o-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.COOH$.

Das gereinigte o-Chlorphenylacetamid wurde durch Behandeln mit salpetriger Säure in o-Chlorphenylessigsäure übergeführt. Eine gute Ausbeute erhält man, wenn man die siedende wässrige Lösung des Säureamids mit einem Ueberschuss

von Schwefelsäure versetzt und einen geringen Ueberschuss einer Lösung von Natriumnitrit zufliessen lässt. Beim Erkalten krystallisirt die o-Chlorphenylessigsäure in schönen, langen und derben, rein weissen Nadeln aus und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Sie zeigt den Schmelzpunkt 95°.

I. 0,2037 Grm. Subst. gaben 0,4120 Grm. CO_2 u. 0,0764 Grm. H_2O.
II. 0,1862 Grm. Subst. gaben 0,3702 Grm. CO_2 u. 0,0691 Grm. H_2O.
III. 0,2052 Grm. Subst. gaben 0,4139 Grm. CO_2 u. 0,0740 Grm. H_2O.
IV. 0,2258 Grm. Subst. gaben 0,4601 Grm. CO_2 u. 0,1048 Grm. H_2O
V. 0,2598 Grm. Subst. gaben 0,5237 Grm. CO_2 u. 0,1087 Grm. H_2O.
VI. 0,1796 Grm. Substanz gaben 0,1545 Grm. AgCl.
VII. 0,2042 Grm. Substanz gaben 0,1748 Grm. AgCl.

Die Analysen I bis III wurden im beiderseits offenen, IV und V im einerseits geschlossenen Rohre ausgeführt. Die Halogenbestimmungen erfolgten durch Glühen mit Kalk, da sich bei der Methode von Carius keine vollständige Zersetzung erzielen liess.

		C	H	Cl
Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$:		56,31	4,14	20,79 %
Gefunden:	I.	55,17	4,20	—
	II.	54,32	4,15	—
	III.	55,02	4,04	—
	IV.	55,58	5,04	—
	V.	55,60	4,65	—
	VI.	—	—	21,27 „
	VII.	—	—	21,26 „

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, wurde der Kohlenstoffgehalt gegenüber der Theorie zu niedrig befunden. Diese Beobachtung hat sich fast durchgängig bei dieser Arbeit wiederholt. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, dass beim Chloriren des o-Chlortoluols es sich nicht vermeiden lässt, dass bei einem Theil die Chlorirung weiter als in dem gewünschten Maasse erfolgt, indem nämlich Chlor ausser in die Seitenkette, auch in den Kern tritt. Die so erhaltenen Produkte lassen sich aber durch Destillation nicht abscheiden. Aehnliche Erscheinungen sind schon beim Benzylchlorid und den daraus bereiteten Produkten, Benzaldehyd und Benzoësäure, beobachtet worden. Der Mehrbetrag an Chlor deckt den Ausfall beim Kohlenstoff nicht vollständig, der Betrag der Abweichung von der Theorie bleibt aber dann innerhalb der Fehlergrenze.

Die Salze der o-Chlorphenylessigsäure.

Das Ammonsalz der o-Chlorphenylessigsäure,

$$Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.COONH_4,$$

ist leicht rein erhältlich durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in die ätherische Lösung der Säure; es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver.

Reactionen:

$BaCl_2$:	in concentrirter Lösung weisser Niederschlag;
$MgSO_4$:	—;
$CaCl_2$:	—;
$ZnSO_4$:	in concentrirter Lösung weisser Niederschlag;
$FeSO_4$:	weisser Niederschlag (sich bald oxydirend);
$FeCl_3$:	isabellenfarbener Niederschlag;
$Pb(NO_3)_2$:	weisser Niederschlag;
$CuSO_4$:	blaugrüner Niederschlag;
$HgCl_2$:	in concentrirter Lösung weisser Niederschlag;
$AgNO_3$:	weisser Niederschlag.

Analyse des Silbersalzes.

0,4276 Grm. Substanz gaben 0,2189 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_6O_2ClAg$:	Gefunden:
Ag	38,90	38,53 %.

Zur weiteren Charakterisirung der o-Chlorphenylessigsäure wurden noch einige Derivate derselben dargestellt und untersucht.

o-Chlorphenylacetanilid, Anilid der o-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Darstellung: Dieser Körper entsteht durch Erhitzen der Componenten in äquivalentem Verhältniss während einer halben Stunde am Steigrohr auf 180°—190°. Die Reactionsmasse wird mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Anilid bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 138,5°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether, ziemlich schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther.

0,1852 Grm. Substanz gaben 9,3 Ccm. N bei 14,5° und 756 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}NOCl$:	Gefunden:
N	5,72	5,89 %.

o-Chlorphenylacet-o-toluidid, o-Toluidid der o-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.CO.NH(1')C_6H_4(2').CH_3$.

Dieser Körper wird in bekannter Weise erhalten durch Erhitzen gleicher Quantitäten der Componenten während einer halben Stunde am Steigrohr auf 200°. Das Reactionsprodukt wird mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und der abfiltrirte Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse Nadeln vom Schmelzp. 174°.

0,2157 Grm. Substanz gaben 10,7 Ccm. N bei 14° und 760 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ONCl$:	Gefunden:
N	5,41	5,85 %.

o-Chlorphenylacet-p-toluidid, p-Toluidid der o-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1).C_6H_4(2).CH_2.CO.NH(1')C_6H_4.(4')CH_3$.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht ganz analog der von der o-Verbindung. Auch er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzp. 169,5°, schmilzt also merkwürdigerweise niedriger als das o-Toluidid.

0,2145 Grm. Substanz gaben 10,2 Ccm. N bei 14° und 760 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ONCl$:	Gefunden:
N	5,41	5,62 %.

Phenylhydrazid der o-Chlorphenylessigsäure, symm. o-Chlorphenylacetylphenylhydrazin, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$.

Darstellung: Das Phenylhydrazid entsteht, wenn man die Componenten in äquivalentem Verhältniss zum Sieden erhitzt. Das Reactionsprodukt wird mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und der Rückstand aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 175°.

0,1349 Grm. Substanz gaben 12,6 Ccm. N bei 15° und 763 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_2Cl$:	Gefunden:
N	10,77	11,01 %.

o-Chlorphenylessigsäureäthylester, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.CO.OC_2H_5$.

Dieser aus o-Chlorphenylessigsäure auf bekanntem Wege hergestellte Körper ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 134° bei 23 Mm. Druck. Er zeigt einen angenehm ätherischen Geruch ähnlich dem des entsprechenden Esters der p-Chlorphenylessigsäure.

0,1181 Grm. Subst. gaben 0,2513 Grm. CO_2 und 0,0532 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$:	Gefunden:
C	60,50	59,72 %
H	5,59	5,72 „.

o-Chlorphenylessigsäuremethylester, $Cl(1)C_6H_4(2)CH_2.COOCH_3$.

Dieser Ester wird wie der vorhergehende auf bekanntem Wege gewonnen durch Verestern mittelst Chlorwasserstoffsäure; er bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, und siedet unter 23 Mm. Druck bei 125°—128°.

0,1164 Grm. Subst. gaben 0,2549 Grm. CO_2 und 0,0600 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9O_2Cl$:	Gefunden:
C	58,53	58,03 %
H	4,86	5,01 „.

Die p-Chlorphenylessigsäure ist im Gegensatz zur entsprechenden o-Verbindung schon länger bekannt. Sie ist von Neuhof[1]), Radziszewski[2]), Jackson und White[3]), Schotten[4]) untersucht und beschrieben worden. Neuhof hat auch das Amid und einige ihrer Salze dargestellt.[1]) Ihre Ester sind zuerst von v. Walther und Wetzlich beschrieben[5]) worden.

Um p-Chlorphenylessigsäure rein zu erhalten, geht man am besten von p-Toluidin aus. Dasselbe wird nach Sandmeyer in p-Chlortoluol übergeführt, dann dieses zu p-Chlorbenzylchlorid chlorirt und letzteres in p-Chlorbenzylcyanid

---

[1]) Ann. Chem. 147, 346 ff.
[2]) Ber. 2, 208. [3]) Das. 11, 905. [4]) Z. physiol. Ch. 7, 27.
[4]) Dies. Journ. [2] 61, 195.

übergeführt. Dieses Nitril der p-Chlorphenylessigsäure wurde direct in den Säureester übergeführt — da hauptsächlich mit ihm Versuche angestellt werden sollten — nach dem von W. Wislicenus[1]) für Benzylcyanid vorgeschlagenen Wege, welcher sehr gute Ausbeuten lieferte.

Der so gewonnene Parachlorphenylessigsäureäthylester, $Cl(1)C_6H_4(4)CH_2.COOC_2H_5$, zeigte ebenfalls bei der Analyse eine nicht unbeträchtliche Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung durch einen Mindergehalt an Kohlenstoff. Der Grund hierfür dürfte in denselben Verhältnissen zu suchen sein, welche oben bei der o-Chlorphenylessigsäure erläutert sind.

Analysenergebnisse.

I. Nach einmaliger Destillation:
0,2244 Grm. Subst. gaben 0,4775 Grm. CO_2 u. 0,1140 Grm. H_2O.

II. Nach dreimaliger Destillation:
0,1959 Grm. Subst. gaben 0,4131 Grm. CO_2 u. 0,1043 Grm. H_2O.

III. Nach dreimaliger Destillation:
0,2249 Grm. Subst. gaben 0,4726 Grm. CO_2 u. 0,1345 Grm. H_2O.

IV. Nach Verseifung und nochmaliger Veresterung:
0,2150 Grm. Subst. gaben 0,4590 Grm. CO_2 u. 0,1093 Grm. H_2O.

V. Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk:
0,1859 Grm. Substanz gaben 0,1527 Grm. AgCl.

		C	H	Cl
Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$:		60,45	5,59	17,85 %
Gefunden:	I.	58,05	5,69	—
	II.	57,52	5,95	—
	III.	57,31	6,69	—
	IV.	58,17	5,69	—
	V.	—	—	20,31 %.

Zur Darstellung der freien p-Chlorphenylessigsäure wurde ihr auf dem obigen Wege gewonnener Ester durch Kochen mit concentrirter wässriger Natronlauge verseift. Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt die Säure bei 105°—106°.

Zur weiteren Charakterisirung der p-Chlorphenylessigsäure wurden noch einige, bisher unbekannte Derivate derselben hergestellt.

---

[1]) Ann. Chem. 296, 361.

p-Chlorphenylacetanilid, Anilid der p-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1)C_6H_4(4)CH_2CONHC_6H_5$.

Darstellung: 1 Mol. p-Chlorphenylessigsäure und $1^1/_2$ Mol. Anilin werden im Oelbad $^1/_2$ Stunde lang auf 180°—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsprodukt mit stark verdünnter Essigsäure aufgenommen. Man reinigt das Anilid durch mehrmaliges Lösen in heissem Alkohol und Fällen mit Wasser in der Hitze. Schliesslich wird es aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande bildet es fächerartig angeordnete, längliche Blättchen von weisser, bisweilen schwach röthlicher Farbe. Schmelzp. 164,5°.

0,2938 Grm. Substanz gaben 15,2 Ccm. N bei 20° und 758 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ONCl$:	Gefunden:
N	5,72	5,94 %.

p-Chlorphenylacet-o-toluidid, o-Toluidid der p-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1)C_6H_4(4)CH_2CONH(1')C_6H_4(2')CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 Mol. p-Chlorphenylessigester mit $1^1/_2$ Mol. o-Toluidin am Steigrohr eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und nach dem Trocknen durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt. Schmelzp. 179°.

0,2438 Grm. Substanz gaben 11,2 Ccm. N bei 15,5° und 768 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ONCl$:	Gefunden:
N	5,41	5,45 %.

p-Chlorphenylacet-p-toluidid, p-Toluidid der p-Chlorphenylessigsäure, $Cl(1)C_6H_4(4)CH_2.CONH(1')C_6H_4(4')CH_3$.

Die Darstellung geschieht analog der des o-Toluidids. Man erhält weisse Blättchen, die sich beim Umkrystallisiren aus Benzol in weisse Nadeln verwandeln vom Schmelzpunkt 189,5°.

0,2116 Grm. Substanz gaben 10,1 Ccm. N bei 15,5° und 768 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ONCl$:	Gefunden:
N	5,41	5,66 %.

Phenylhydrazid der p-Chlorphenylessigsäure, symm. p-Chlorphenylacetylphenylhydrazin, $Cl(1)C_6H_4(4)CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$.

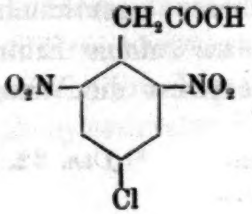
Darstellung: Die Condensation der Componenten erfolgt, wenn man ihr Gemisch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Aus der beim Erkalten erstarrenden Reactionsmasse entfernt man das überschüssige Phenylhydrazin durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet das Phenylhydrazid weisse Nadeln vom Schmelzp. 166°.

0,1816 Grm. Substanz gaben 16,7 Ccm. N bei 14° und 758 Mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_2Cl$:	Gefunden:
N	10,77	10,79 %.

Es wurde ferner versucht, die p-Chlorphenylessigsäure zu nitriren. Hierzu ist es nothwendig, starke Nitrirungsmittel in Anwendung zu bringen, da andernfalls eine Einwirkung nicht erzielt wird. Kocht man die p-Chlorphenylessigsäure mit Valentiner Salpetersäure oder löst man sie in rauchender Schwefelsäure mit 25 % Anhydridgehalt und setzt unter guter Kühlung von aussen rothe rauchende Salpetersäure im Ueberschuss zu, erwärmt dann allmählich auf dem Wasserbade bis auf ca. 50° und giesst schliesslich die Reactionsflüssigkeit auf Eis, so erhält man eine Nitrosäure, welche aus siedendem Wasser in schwach gelben Nadeln vom Schmelzp. 167° krystallisirt.

Dieser Körper stellte sich bei der Analyse als eine Dinitro-p-Chlorphenylessigsäure heraus; man wird nicht fehlgehen, wenn man ihr folgende Constitution zuschreibt:



I. 0,2324 Grm. Subst. gaben 0,3106 Grm. CO_2 u. 0,0399 Grm. H_2O.
II. 0,1520 Grm. Subst. gaben 0,1955 Grm. CO_2 u. 0,0260 Grm. H_2O.
III. 0,2380 Grm. Substanz gaben 23,2 Ccm. N bei 24° und 758 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_8H_6O_6N_2Cl$:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	36,85	36,46	35,10	—
H	1,93	1,92	1,91	—
N	10,77	—	—	10,99 %.

Eine Mononitro-p-Chlorphenylessigsäure konnte nicht erhalten werden, da selbst beim Arbeiten mit rauchender Schwefelsäure und der berechneten Menge rauchender Salpetersäure eine Einwirkung nicht erzielt wird, ein Ueberschuss von Salpetersäure aber zum Dinitroprodukt führt.

Gelegentlich seiner Theorie der Bildung des Acetessigesters hat Claisen[1]) den Nachweis geführt für die Fähigkeit der Säureester, Natriumalkoholate zu addiren. Die Condensation derartiger Additionsprodukte mit Körpern, die eine Methylengruppe enthalten, ist dann ermöglicht, wenn die Methylenwasserstoffatome durch Nachbarstellung eines acidificirenden Restes für die Reaction günstig beeinflusst werden.

Als wichtigste derartige Gruppe ist die veresterte Carboxylgruppe zu betrachten; dass auch das Cyanradikal in diesem Sinne wirken kann, ist zuerst von E. Erlenmeyer jun.[2]) nachgewiesen worden.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Ester der Chlorphenylessigsäuren im Stande sein würden, unter Einwirkung des Natriumäthylats Claisen'sche Reactionen einzugehen. Merkwürdigerweise ist dies nicht der Fall im Gegensatz zum Phenylessigester, aus dem Volhard[3]) den Diphenylacetessigester synthesirt hat. Die Versuche zur Darstellung von Dichlordiphenylacetessigester sind unter den verschiedensten Bedingungen angestellt worden, niemals liess sich aber auch nur eine Spur eines Ketonsäureesters nachweisen.

Der Grund für dieses eigenthümliche Verhalten dürfte darin zu suchen sein, dass zufolge Eintritt des negativirenden Chloratoms in den Phenylrest die Wasserstoffatome der Me-

[1]) Ber. 21, 1154, Anm. [2]) Das. 22, 1483.
[3]) Ann. Chem. 296, 1.

thylengruppe derartig beweglich und sauer geworden sind, dass sie beim Versuche der Condensation mit Natriumäthylat Alkohol bilden neben der Na-Verbindung des Esters,

$$Cl.C_6H_4.CH.Na$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad COOC_2H_5$$

Eine Abspaltung von Alkohol findet thatsächlich statt, wenn Natriumäthylat und p-Chlorphenylessigester im Verhältniss gleicher Moleküle zusammen erwärmt werden. Die Annahme einer derartigen Natriumverbindung wird auch durch folgende Thatsachen gestützt:

Trägt man in geschmolzenen p-Chlorphenylessigester metallisches Natrium ein, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung die Natriumverbindung von schwach röthlicher Farbe.

Kocht man ein Molekül p-Chlorphenylessigester mit der 1 Atom entsprechenden Menge durch Schütteln in heissem Xylol feinst granulirten Natriums 8 Stunden lang unter häufigem Umschütteln in wasserfreiem Aether am Rückflusskühler, so bildet sich die in Aether unlösliche Natriumverbindung. Versetzt man darauf nach dem Abkühlen mit 1 Mol. Benzoylchlorid, so scheidet sich momentan NaCl ab und die Benzoylverbindung löst sich in Aether auf. Man saugt rasch ab und wäscht mit Aether nach. Den beim Verdunsten des Aethers restirenden öligen Rückstand behandelt man mit pyridinhaltigem Wasser zur Entfernung nicht umgesetzten Benzoylchlorids und etwa gebildeter Benzoësäure, darauf mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des Pyridins. Man nimmt nun nochmals mit Aether auf und lässt die sorgfältig abgehobene ätherische Lösung verdunsten. Es bleibt ein gelbes Oel zurück, das nur schwer und nach tagelangem Stehen zu krystallisiren beginnt. Nach ungefähr 8 Tagen streicht man die Krystallmasse zur Entfernung noch anhaftenden Oeles auf einen Thonteller, befeuchtet von Zeit zu Zeit mit etwas Petroläther und krystallisirt zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus einem Gemisch von Ligroïn und Petroläther um. Der Benzoyl-p-Chlorphenylessigester bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 97°—98°.

0,1814 Grm. Subst. gaben 0,4218 Grm. CO_2 und 0,0811 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3Cl$:	Gefunden:
C	67,43	63,43 %
H	5,00	5,00 „.

Der Versuch war so zeitraubend und die Ausbeute so schlecht, dass von einer weiteren Untersuchung in dieser Richtung abgesehen werden musste.

Der erwähnte Körper lag aber sicher gleichwohl vor. Er offenbarte seine Ketonnatur durch die Bildung eines Phenyl hydrazons, welches in geringer Quantität erhalten wurde.

Auch der o-Chlorphenylessigester zeigte sich unfähig, Condensationen unter Einwirkung des Natriumäthylats einzugehen, offenbar aus dem gleichen, beim p-Chlorphenylessigester angegebenen Grunde.

Dieses eigenartige Verhalten der beiden Ester ist nicht ohne Analogie. Cyanessigester vermag weder als Säureester ein Additionsprodukt mit Natriumäthylat zu bilden, noch sich mit derartigen Additionsprodukten zu condensiren, weil die Wasserstoffatome seiner Methylengruppe zufolge des besonders stark negativen Charakters der benachbarten Gruppen allzu beweglich geworden sind. Bei der Behandlung des Esters mit Natriumäthylat bildet sich Natriumcyanessigester, der natürlich obgedachter Reactionen nicht mehr fähig ist. Analog liegen die Verhältnisse beim Acetessigester und hier beim p- sowie beim o-Chlorphenylessigester.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

83. Ueber den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus Allyldimethylcarbinol;

von

Eugen Ljubarsky.

Im hiesigen Laboratorium wurden von S. Reformatsky die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ und C_8H_{14}, die von ihm aus Allyldipropyl-[1]) und Allyldiäthylcarbinol[2]) dargestellt waren, untersucht. Der niedrigste homologe Kohlenwasserstoff C_6H_{10} blieb bis jetzt, obgleich lange bereits von M. und A. Saytzeff[3]) erhalten, wenig untersucht. Auf Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff unternahm ich die nähere Bearbeitung dieses Kohlenwasserstoffes.

Bei der Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf tertiäre Alkohole wurden ausser normalen Produkten stets polymerisirte Körper erhalten, welche einerseits die Quantität der gesuchten Verbindung beeinträchtigen und andererseits die Abscheidung der letzteren in reinem Zustande erschweren. Deshalb wandte ich mich zur Gewinnung meines Kohlenwasserstoffes der Methode zu, welche auf der Abspaltung von Chlorwasserstoff durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat aus dem Chlorür des Allyldimethylcarbinols beruht.

Das Allyldimethylcarbinol wurde in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und nach 24 Stunden das Produkt rasch, zu Vermeidung der Rückverwandlung des Chlorürs in Alkohol, mit Eiswasser gewaschen. Auch so war nicht zu vermeiden, dass sich ein kleiner Theil des Chlorürs in den Alkohol verwandelte, so dass bei der Analyse weniger Chlor erhalten wurde, als erforderlich war. So gaben:

0,4095 Grm. des Chlorürs 0,4800 Grm. Chlorsilber, was einem Procentgehalte von 28,96 Cl entspricht; theoretisch = 29,92 % Cl.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 389. [2]) Das. 30, 217.

[3]) Ann. Chem. 185, 157.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff geschah durch tropfenweises Hinzugiessen des Chlorürs zu einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, welche sich in einem Kolben befand, der mit Rückflusskühler verbunden war. Beim ersten Versuche wurde die Quantität des Chlorürs in Reaction genommen, welche aus 46 Grm. Allyldimethylcarbinol dargestellt war; ein zweiter Versuch wurde mit einem Chlorür angestellt, welches aus 60 Grm. Allyldimethylcarbinol erhalten worden war. Zur Zerlegung des Chlorürs wurden im ersten Falle 80 Grm. KOH, im zweiten Falle 100 Grm. KOH genommen.

Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt stark mit Wasser verdünnt, und darauf der Kohlenwasserstoff abdestillirt. Das Destillat wurde ebenfalls mit Wasser versetzt, die ölige Schicht von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Darauf folgte eine mehrmalige Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit metallischem Natrium (anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann aber unter Erwärmen auf dem Wasserbade in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war und durch den Kohlensäureanhydrid geleitet wurde). Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis Natrium keine Braunfärbung der Flüssigkeit mehr bewirkte.

Die Behandlung auf eben beschriebene Art muss ziemlich lange erfolgen, und es erfordert viel Ausdauer, bis es gelingt, ein chemisch reines Produkt zu gewinnen.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff wurde mit metallischem Natrium in einem Strome von Kohlensäure fractionirt. Eine vorläufige Destillation der Gesammtmenge zeigte, dass die Flüssigkeit bei 60° zu sieden begann und bis 80° destillirte; am langsamsten stieg die Quecksilbersäule des Thermometers in dem Intervall von 72°—77°. Der beim ersten Versuche erhaltene Kohlenwasserstoff wurde durch die Destillation, welche mit einem Dephlegmator ausgeführt wurde, in folgende Fractionen zerlegt: 1. von 60°—73°, die Gesammtmenge betrug 9 Grm., 2. von 73°—76° — ebenfalls 9 Grm., und 3. von 76°—78° — 2 Grm. — In einem zweiten Falle, der mit Kohlenwasserstoff einer anderen Darstellung ausgeführt wurde, erhielt ich ein ähnliches Resultat: 1. Fraction von 59°—72°

— Gesammtmenge 10 Grm., 2. von 72°—76° — 15 Grm., und 3. von 76°—82° ungefähr 5 Grm.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Hauptmenge in dem Intervall von 73°—76° siedet. Wie früher bemerkt, wurde die Fraction in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt, und diese Fraction wurde in einem Rohr aufgefangen, das sofort nach der Destillation zugeschmolzen wurde.

Analyse dieser Fraction:

1. 0,1505 Grm. Subst. gaben 0,4855 Grm. CO_2 u. 0,1690 Grm. H_2O.
2. 0,1385 Grm. Subst. gaben 0,4455 Grm. CO_2 u. 0,1545 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_6H_{10}:	Gefunden:	
		1.	2.
C	87,80	87,97	87,72 %
H	12,19	12,47	12,39 „ .

Der Kohlenwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche den an Steinöl erinnernden charakteristischen Geruch eines Kohlenwasserstoffs besass und eine schwache violett-blaue Fluorescenz zeigte.

Die analysirte Fraction wurde zur Bestimmung des spec. Gew. und der molekularen Refraction verwandt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Das spec. Gew. wurde im Sprengel'schen Pyknometer bestimmt.

Gewicht des Wassers bei 0°	5,1045	Grm.
Gewicht des Wassers bei 20°	5,0990	„
Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei 20°	3,6460	„
Das spec. Gew. des C_6H_{10} bei 20° in Bezug zu Wasser bei 0°	0,71427	„
Das spec. Gew. des C_6H_{10} bei 20° in Bezug zu Wasser bei 20°	0,71504	„
Das spec. Gew. des C_6H_{10} bei 20° in Bezug zu Wasser bei 4°	0,71415	„

Die molekulare Refraction wurde mit einem Fuess'schen Spectrogoniometer bestimmt und die Resultate nach der Formel Cauchy's[1]) berechnet. Bei diesen Bestimmungen erfreute ich mich der Hülfe des Hrn. A. Tscherbakoff.

P	t^0	$d\,\frac{20^0}{4^0}$	n_α	n	A[2])	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$
82	20°	0,71415	1,43840	1,45450	1,41888	0,84205	0,61387

[1]) Es wurden folgende Werthe gefunden. Minimum der Ablenkung für den Strahl α des Wasserstoffs = 32° 11′ 30″, des Strahles β des Wasserstoffs = 33° 32′ 6″. Brechende Kante des Prismas = 60° 16′.

[2]) Aus den Werthen für n_α und n_β durch Rechnung gefunden.

$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Differenz	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	RA	Differenz
50,34	43,00	7,34	0,58654	48,09	42,06	6,03

Wie ersichtlich, übersteigt die Grösse der molekularen Refraction für die Strahlen von unendlicher Wellenlänge, welche berechnet und experimentell gefunden war, erheblich die Ziffer, welche zwei doppelten Kohlenstoffbindungen entspricht.

Auf diese Weise weicht der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} von der Gesetzmässigkeit, welche von Brühl ausgesprochen worden ist, ab und wiederholt die Eigenthümlichkeit der von S. Reformatsky untersuchten Homologen C_8H_{14} und $C_{10}H_{18}$. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Grund dieser Abweichung in der leichten Oxydirbarkeit dieses Kohlenwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft zu suchen, weil Sauerstoff, welcher die höhere Atomrefraction besitzt, durch den Eintritt in das Molekül des Kohlenwasserstoffs die experimentell gefundene Grösse der molekularen Refraction selbstverständlich erhöhen muss. Die Bedingungen aber, die eine Oxydation zur Folge haben können, sind: das Einbringen des Kohlenwasserstoffs in das Prisma und die Zeit, während der sich derselbe im letzteren befindet, bis der Versuch angestellt ist.

Dass der Kohlenwasserstoff in Wirklichkeit äusserst begierig Sauerstoff aus der Luft absorbirt, kann durch folgende zwei Versuche bestätigt werden.

Eine kleine Quantität des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkte 73°—76°, deren Reinheit durch die oben angeführte Analyse dargethan war, wurde in einem mit einem Kork nicht dicht verschlossenen Kölbchen im Exsiccator stehen gelassen. Nach Verlauf von 24 Stunden zeigte die Verbrennung bereits eine deutliche Verminderung des Kohlenstoffgehaltes.

0,1605 Grm. Subst. gaben 0,5070 Grm. CO_2 und 0,1770 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_8H_{10}:	Gefunden:
C	87,80	86,15 %
H	12,19	12,25 „.

Dass diese Veränderung des Kohlenwasserstoffs wirklich durch Oxydation bedingt wurde, ist daraus ersichtlich, dass

dieser Antheil nach der Behandlung mit metallischem Natrium der Theorie entsprechende Daten gab:

0,1020 Grm. Subst. gaben 0,3275 Grm. CO_2 und 0,1130 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_6H_{10}:	Gefunden:
C	87,80	87,56 %
H	12,19	12,30 „ .

In zwei Barometerröhren, die durch Quecksilber abgesperrt waren, wurde mittelst einer Pipette eine kleine Quantität Kohlenwasserstoff gebracht; in einer derselben befand sich Luft, in der anderen Sauerstoff. Nach einer halben Stunde konnte in der Röhre, welche mit Sauerstoff gefüllt war, eine Veränderung des Meniscus der Kohlenwasserstoffschicht beobachtet werden, nach einer Stunde war eine Abnahme des Gasvolumens bemerkbar. Der Versuch gab folgendes Resultat:

Volum des Gases.

	In der mit Luft gefüllten Röhre:	In der mit Sauerstoff gefüllten Röhre:
Am 1. April	33,8 Ccm.	30,5 Ccm.
Am 12. April	27,6 „	5,6 „
Differenz	6,2 Ccm.	24,9 Ccm.

Folglich verschwanden nach 11 Versuchstagen in der ersten Röhre 6,2 Ccm. Gas oder fast $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens, welches ungefähr der Sauerstoffmenge entspricht, die im gegebenen Luftquantum enthalten ist; im zweiten Rohre wurden in derselben Zeit 24,9 Ccm. Sauerstoff absorbirt.

Der an der Luft aufbewahrte Kohlenwasserstoff wandelte sich in eine dicke, wenig klebrige, ölige, gelb gefärbte Flüssigkeit um.

Dem Kohlenwasserstoff kann eine der zwei folgenden Formeln beigelegt werden:

1. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ oder 2. $\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$,

je nach der Richtung, in der aus dem Chlorür das Allyldimethylcarbinol die Elemente des Chlorwasserstoffs abgespalten werden.

S. Reformatsky zeigte auf Grund der Oxydationsprodukte aus den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$ und C_8H_{14}, die aus den Homologen des Allyldimethylcarbinols, Allyldipropyl- und Allyl-

diäthylcarbinol, hervorgehen, dass sich bei der Bildung seiner Kohlenwasserstoffe aus den genannten Alkoholen Wasser abscheidet analog der Formel, wie sie im vorliegenden Falle in der zweiten Gruppirung veranschaulicht ist, dass aber das Hydroxyl mit dem Radicalwasserstoff des Propyls oder Aethyls austritt, nicht mit dem Radicalwasserstoff des Allyls.

Da ich nicht im Stande bin, diese Frage zu verfolgen und so die vorliegende Arbeit zu Ende zu führen, sei noch ein Versuch, die Hydroxylgruppe an den Kohlenwasserstoff mittelst unterchloriger Säure anzulagern, angeführt, welcher meiner Meinung nach ebenfalls darauf hinweist, dass dem vorliegenden Kohlenwasserstoff die zweite der angeführten Constitutionsformeln zukommt.

Zu 10 Grm. Kohlenwasserstoff wurde unter Eiskühlung unterchlorige Säure gebracht, welche durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd und Wasser erhalten, nachher durch Destillation gereinigt und von freiem Chlor durch einen Kohlensäurestrom befreit war. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit durch ein feuchtes Filter zur Abscheidung der öligen Tropfen filtrirt und das Filtrat mit Aether extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben 8 Grm. einer leicht gelb gefärbten Flüssigkeit — wahrscheinlich das Dichlorhydrin. Zur Halogenbestimmung wurde ein Theil desselben durch ein trocknes Filter in ein Schälchen filtrirt und in einen vor Licht geschützten Exsiccator gestellt; aber in der nächsten Zeit verharzte die Substanz, wurde schwarz und schied Salzsäure aus, weshalb die Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Ein anderer Theil des erhaltenen Produkts wurde zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs mit Kalihydrat in Aetherlösung bearbeitet. Zu mit Aether geschütteltem pulverförmigen Kalihydrat wurde in kleinen Portionen die Lösung des Dichlorhydrins gegossen, wobei die Flüssigkeit trotz der Abkühlung jedes Mal aufkochte und eine gelbe Färbung annahm. Als die gesammte Lösung zugefügt war, wurde der Kolbeninhalt vorsichtig ungefähr eine Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt und 24 Stunden lang der Ruhe überlassen, alsdann die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, vom Niederschlage abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Im Rück-

stande blieben ungefähr 2 Grm. einer gelb gefärbten Flüssigkeit von starkem ätherischen Geruch und brennendem Geschmack. Die Probe zeigte noch einen Gehalt an Halogen; bei dem Versuche, dasselbe durch erneute Behandlung mit Kalihydrat zu entfernen, wurde eine zu geringe Ausbeute an flüssigem Produkt erhalten, so dass keine Analyse möglich war.

Bei einem zweiten Versuche wurden 15 Grm. Kohlenwasserstoff in Arbeit genommen. Dieses Mal wurde das Dichlorhydrin mit Aether nicht extrahirt, sondern die wässrige Flüssigkeit, welche nach Anlagerung der unterchlorigen Säure resultirte, mit Barythydrat erwärmt in der Voraussetzung, auf diese Weise den Chlorwasserstoff zu binden und das gebildete Dioxyd gleichzeitig zu hydratiren. Zuerst wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Sandbade 10 Stunden lang erwärmt, darauf die Flüssigkeit in eine Schale gegossen, wo sie bis auf einen kleinen Rückstand eingeengt wurde. Nach Behandlung der erwähnten Flüssigkeit mit Kohlensäureanhydrid und dem Verdampfen bis zur Trockne wurde der Rückstand mit 95 procent. Alkohol extrahirt.

Der Rückstand dieser Lösung, durch Abdampfen entwässert, wurde nochmals mit absolutem Alkohol extrahirt, und dieser Auszug wurde zur möglichst vollständigen Entfernung der Salze mit Aether behandelt. Nach Abdestilliren des Aetheralkohols wurden ungefähr 6 Grm. erhalten, in welchem Salze noch nachweisbar waren (leider ging ein Theil des Produktes verloren, so dass die Ausbeute gewiss mehr als 6 Grm. war).

Das durch nochmaliges Lösen in Aether gereinigte Produkt stellt eine zähe, fast farblose Flüssigkeit dar, die zu gleicher Zeit einen süssen und bitterlichen Geschmack besitzt. Nach monatelangem Trocknen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure wurde das Produkt der Analyse unterworfen, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

0,2235 Grm. Subst. gaben 0,4190 Grm. CO_2 und 0,1820 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}(OH)_4$,	$C_6H_{10}O(OH)_2$:	Gefunden:
C	48,00	54,54	51,13 %
H	9,33	9,09	9,05 „ .

Dass das Analysenresultat weder mit der einen noch anderen Formel übereinstimmte, ist dem Umstand zuzuschreiben,

dass das analysirte Produkt noch Halogen enthielt. Um das letztere zu entfernen, behandelte ich das Produkt abermals mit trocknem Aether unter starkem Umschütteln, in der Voraussetzung, dass die Halogenverbindung wegen ihrer leichteren Löslichkeit in Aether früher in Lösung gehen würde. Als ungefähr dis Hälfte der Substanz durch Aether extrahirt worden war, wurde der Rückstand nach gehörigem Trocknen der Analyse unterworfen.

1. 0,2265 Grm. Subst. gaben 0,4370 Grm. CO_2 u. 0,1820 Grm. H_2O.
2. 0,1945 Grm. Subst. gaben 0,3745 Grm. CO_2 u. 0,1565 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_6H_{10}(OH)_4$:	$C_6H_{10}O(OH)_2$:	1.	2.
C	48,00	54,54	52,62	52,51 %
H	9,33	9,09	8,92	8,93 „.

Diese Zahlen nähern sich mehr der Zusammensetzung des ersten Oxydes, als der des Hexylerythrites. Da das Produkt immer noch einen Gehalt an Halogen aufwies, wurde dasselbe in einer grösseren Menge trocknem Aether gelöst, ein Theil des Aethers abdestillirt und mit der aus der Lösung nach dem Abkühlen ausfallenden Substanz nach dem Trocknen zwei Verbrennungen ausgeführt.

1. 0,1930 Grm. Subst. gaben 0,3780 Grm. CO_2 u. 0,1555 Grm. H_2O.
2. 0,1455 Grm. Subst. gaben 0,2840 Grm. CO_2 u. 0,1180 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_6H_{10}(OH)_4$:	$C_6H_{10}O(OH)_2$:	1.	2.
C	48,00	54,54	53,41	53,23 %
H	9,33	9,09	8,95	9,01 „.

Es gelang demnach, durch die beschriebene Manipulation den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen. Der geringere Kohlenstoffgehalt war vielleicht durch ungenügendes Trocknen der Substanz verursacht, daher wurde dieselbe noch 4 Stunden lang bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen. Aber diese gab dieselben Werthe wie im vorhergehenden Falle.

0,1610 Grm. Subst. gaben 0,3150 Grm. CO_2 und 0,1300 Grm. H_2O.

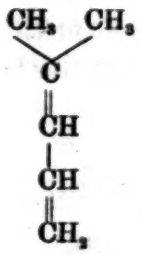
	Berechnet für		Gefunden:
	$C_6H_{10}(OH)_4$:	$C_6H_{10}O(OH)_2$:	
C	48,00	54,54	53,36 %
H	9,33	9,09	8,97 „.

Es ist selbstverständlich, dass die angeführten Thatsachen ohne nähere Bearbeitung nicht im Stande sind, zu überzeugen, dass das untersuchte Produkt wirklich als erstes Oxyd des Hexylerythrits angesprochen werden kann, wenngleich dieses sehr wahrscheinlich ist.

Die Darstellung des erhaltenen Oxydes geschieht unter energischen Bedingungen, die eine Hydratation nicht ausschliessen, und zwar unter Erwärmung mit einer grossen Menge Wasser bei Gegenwart von Aetzbaryt und darauf folgendem, ebenfalls anhaltendem Eindampfen der Lösung. Es unterliegt keinem Zweifel, dass, wenn das erhaltene Oxyd die Constitution eines α- oder β-Oxydes besässe, es unter diesen Bedingungen Wasser anlagern und einen Erythrit bilden sollte. Deshalb müssen bei der Frage nach der Constitution Formeln in Betracht gezogen werden, welche den Oxydsauerstoff in der γ- oder δ-Stellung besitzen.

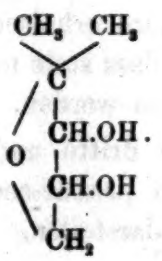
Für den untersuchten Kohlenwasserstoff C_6H_{10} können folgende 4 Formeln für γ- und δ-Oxyde aufgestellt werden.

Aus dem Kohlenwasserstoff der Formel:

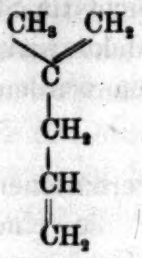


kann nur ein γ-Oxyd abgeleitet werden:

1.

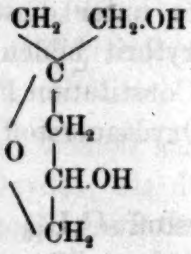


Vom Kohlenwasserstoff der Formel:

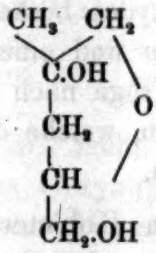


können zwei γ-Oxyde und ein δ-Oxyd abgeleitet werden:

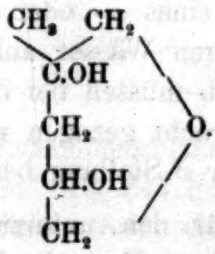
2.



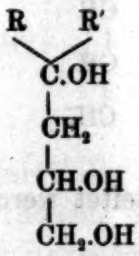
3.



4.



Die erste und zweite Formel sind, als Verbindungen, die secundär-tertiäre γ-Oxyde vorstellen, kaum für die Constitution des erhaltenen Oxydes denkbar, weil derartige Körper Wasser anlagern würden. Ausserdem spricht gegen diese Voraussetzung die Thatsache, dass Glycerine der allgemeinen Formel:

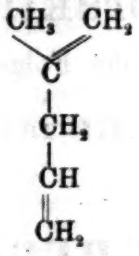


existiren, deren γ-Oxyde bei der Darstellung der Glycerine mittelst unterchloriger Säure erhalten werden müssten. S. Reformatszy zeigte aber, dass stets nur Glycerine, aber niemals ihre ersten Oxyde erhalten werden.

Es bleiben jetzt die dritte und die vierte Constitutionsformel übrig, welche ein primär-secundäres γ-Oxyd, und ein primär-primäres δ-Oxyd darstellen.

Obgleich von diesen Formeln die unter 4 angegebene Gruppirung, ihrer grossen Beständigkeit hinsichtlich der Hydratation wegen, sehr wahrscheinlich ist, so muss doch wegen Unvollständigkeit des Beweismaterials diese Frage offen bleiben.

Doch wie dem auch sei, beide möglichen Isomeren des ersten Oxydes des Hexylerythrits leiten sich von ein und derselben Constitutionsformel des Kohlenwasserstoffes:



ab. Die Constitution kann einem Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, welcher aus Allyldimethylcarbinol abgeleitet worden ist, zugeschrieben werden; somit kann dieser Kohlenwasserstoff als unsymmetrisches Methylallyläthylen angesprochen werden.

Zum Schluss ist es meine angenehme Pflicht, an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer Professor A. Saytzeff für das mir und meinen Arbeiten erwiesene Interesse meinen tief empfundenen, herzlichsten Dank auszusprechen.

Berichtigungen zu Band 62.

S. 137, Zeile 18 von unten statt 9,27 % N lies 8,86 % N.
S. 291, Zeile 10 von unten statt kaum im Entstehungszustande lies im Entstehungszustande leichter.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1900.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **61** und **62**.

Autorenregister.

Albitzky, A., Beitrag zur Kenntniss von den Isomerieverhältnissen der Oel-, Elaidin-, Eruca- u. Brassidinsäure **61**, 65; über Chlorstearinsäure 94; Einw. von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren 98. S. a. M. Emaljanoff u. A. Albitzky.

Bertram, J., u. J. Helle, über Isofenchylalkohol **61**, 293.

Biilmann, E., über die wasserfreie Acrylsäure **61**, 491.

Biilmann, E., u. A. Wöhlk, über die Darstellungsmethoden der Acrylsäure **61**, 199.

Busch, M., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen. Untersuchungen in der Biazolreihe II. **61**, 330, 336.

Busch, M., u. E. Lingenbrink, über Hydrazone der Dithiokohlensäureester **61**, 336.

Clemen, J., s. R. von Walther u. J. Clemen.

Clemm, H., s. Th. Curtius u. H. Clemm.

Cohn, G., zur Kenntniss des Salols **61**, 544.

Curtius, Th., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel. Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 17. Abhandl. **62**, 189; 18. Abhandl. 212; 19. Abhandl. 232. — Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Heidelberg **61**, 408; **62**, 83. — Gedächtnissrede gehalten bei der akademischen Trauerfeier für R. W. Bunsen am 11. Nov. 1899 in der Aula der Universität **61**, 381; zur Reduktion der aromatischen Aldazine **62**, 83.

Curtius, Th., u. H. Clemm, Synthese des 1,3-Diaminopropans u. 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure bezw. Korksäure **62**, 189.

Curtius, Th., u. A. Darapsky, neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H **61**, 408.

Curtius, Th., u. A. Hesse, Synthese des 1,2,3-Triaminopropans aus Tricarballylsäure **62**, 232.

Darapsky, A., s. Th. Curtius u. A. Darapsky.

Decker, H., zur Constitution der Pyridone, Chinolone u. ähnlicher Basen **62**, 266.

Diergart, P., etymologische Untersuchungen über diejenigen Namen der chemischen Elemente, welche ihren internationalen Sigeln zu Grunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen **61**, 497.

Emaljanoff, M., u. A. Albitzky, über Elaidinsäureanhydrid **61**, 101.

Erdmann, H., Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S. **61**, 225, 228, 233; über das Ver-

halten der Geruchsstoffe gegen flüssige Luft **61**, 225.
Erdmann, H., u. M. von Unruh, zur Analyse des Calciumcarbids **61**, 233.
Erlenmeyer jun., E., über die Analogie von O, N u. C in analoger Bindung **62**, 145.
Ewers, E., s. J. Troeger u. E. Ewers.

Formánek, J., der Farbstoff der rothen Rübe u. sein Absorptionsspectrum **62**, 310.

Geitel, A. C., u. G. van der Want, über das Japanwachs **61**, 151.
Gustavson, G., über die Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen **62**, 270; über die Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen **62**, 273.

Helle, J., s. J. Bertram u. J. Helle.
Hesse, A., s. Th. Curtius u. A. Hesse.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntniss der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandtheile. 4. Mitth. **62**, 321; 5. Mitth. 430.

Ipatiew, Wl., über die Reaction von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten **61**, 114; über Nitrosate 129.

Jolles, A., Beiträge zur Kenntniss der Purinbasen **62**, 61.

Kasansky, A., über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleïnsäure u. ihre Acetylverbindung **62**, 363.
Klages, A., u. C. Liecke, über eine Gesetzmässigkeit bei der Abspaltung von Halogenen aus dem Benzolkern **61**, 307.
Koenigs, W., Ueberführung von China-Alkaloïden in Derivate des γ-Phenylchinolins **61**, 1.
Kohner, E., zur Kenntniss des Brillantechtroths G **61**, 228.
Kondakow, J., über das anormale Verhalten der Poly-Haloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge **62**, 166.
Kondakow, J., u. E. Lutschinin, Bemerkung (Isomerisation in der Mentholreihe betr.) **61**, 63; zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe. 3. Abhandl. **62**, 1.
Kondakow, J., u. J. Schindelmeiser, zur Synthese in der Terpenreihe **61**, 477.
Krafft, F., über Configuration u. Systematik der aliphatischen Verbindungen **62**, 75.
Kronberg, H., zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Reaction **61**, 494.

Liecke, C., s. A. Klages u. C. Liecke.
Lingenbrink, E., über die Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide; Spaltung der Thiobiazolone **61**, 330; s. a. M. Busch u. E. Lingenbrink.
Ljubarsky, E., über den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus Allyldimethylcarbinol **62**, 567.
Ludewig, H., zur Kenntniss der Brenzcatechinessigsäure **61**, 345.
Lutschinin, E., s. Kondakow u. E. Lutschinin.

Maksimowitsch, S., über den fünfatomigen Alkohol aus Methyldiallylcarbinol **62**, 295.
Marchlewski, L., Schlussbemerkungen zu den Arbeiten von Bode u. Kohl über Chlorophyll **61**, 47; zur Chemie des Chlorophylls: Ueber Phyllorubin **61**, 289.
Marchlewski, L., u. C. A. Schunck, zur Kenntniss des Chlorophylls **62**, 247.
Mehner, H., zur Kenntniss der o- u. p-Chlorphenylessigsäure **62**, 554.
Melikoff, P., über die Haloïdoxysäure **61**, 554.
Merz, V., u. H. Strasser, Kurze Mittheilungen **61**, 103.
Messinger, J., Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius u. L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methode zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure **61**, 237.
Meyer, W., über die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine **61**, 449.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden **61**, 169, 249, 345, 449, 532; **62**, 554; Nachschrift zum Nekrolog Adolf Claus' **62**, 134.

Michael, A., Berichtigung 61, 448.

Petrenko-Kritschenko, P., die Configuration der fetten gesättigten Verbindungen 61, 431; zur Frage der Configuration der fetten Verbindungen 62, 315.

Pinnow, J., über zwei Dinitromethyl-p-toluidine 62, 505.

Pocrowsky, A., über β-Methyläthyläthylenmilchsäure u. β-Methyläthylacrylsäure 62, 301.

Ponzio, G., Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxime 62, 543.

Roggatz, H., s. C. Willgerodt u. H. Roggatz.

Russig, F., über die o-Carbonsäuren des α- u. β-Hydronaphtochinons u. einige Derivate derselben 62, 30.

Salzer, Th, zu meiner Krystallwassertheorie. 2. Mitth. 61, 157; über Schmelzpunktregelmässigkeiten 165.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. A. S. zu Kasan. 61, 65, 94, 98, 101; 62, 295, 301, 306, 363, 567.

Schall, C., über Phenylhydrazoncarbo- u. Dicarbodiimine (Anilguanidine u. Biguanide), sowie über das Spaltungsprodukt der Wessel'schen Dicarbobase 61, 440; zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck 62, 536.

Schindelmeiser, J., s. J. Kondakow u. J. Schindelmeiser.

Schmid, B., über die Condensation der α-Benzylzimmtsäure (α-Benzylidenhydrozimmtsäure) zu α-Benzylidenhydrindon 62, 545.

Schunk, C. A., s. L. Marchlewski u. C. A. Schunk.

Steller, W., Synthese des 1,8-Diaminooctans aus dem Azid der Sebacinsäure 62, 212.

Stephan, K., Ueber süsses Pomeranzenschalenöl, 62, 523.

Steppes, F., über p- u. o-Toluidoessigsäure u. α-p- u. α-o-Toluidopropionsäure 62, 481.

Strasser, H., s. V. Merz u. H. Strasser.

Talanzeff, S., über die Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure 62, 306.

Thiel, A., Bemerkungen zu Vaubel's Betrachtungen über Neutralisationswärme u. elektrolytische Dissociation 61, 141.

Thudichum, J. L. W., einige wissenschaftliche u. ethische Fragen der biologischen Chemie 61, 568.

Troeger, J., u. E. Ewers, über arrylthiosulfonsaure u. arrylsusfinsaure Diazosalze 62, 369.

Unruh, M. von, s. H. Erdmann u. M. von Unruh.

Vaubel, W., über das Verhältniss zwischen Reactionsvermögen u. Concentration der Schwefelsäure 62, 141.

Vis, G. N., Adolf Claus. Nekrolog 62, 127.

Walbaum, H., über das Vorkommen von Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl 62, 135.

Walther, R. von, u. J. Clemen, Beiträge zur Kenntniss des α-Methylketols 61, 249.

Walther, R. von, u. A. Stenz, Einwirkung von Chloressigsäure u. Chloraceton auf Thiocarbanilide u. Thiosemicarbazide 61, 575.

Walther, R. von, u. A. Wetzlich, über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenylessigsäure u. Benzylcyanid u. einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben u. Stilbenderivaten 61, 169.

Want, G. van der, s. A. C. Geitel u. G. van der Want.

Wetzlich, A., s. R. von Walther u. A. Wetzlich.

Willgerodt, C., u. H. Roggatz, über Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbindungen, die sich von Jod- u. Chlorjodmesitylen ableiten 61, 423.

Wöhlk, A., s. E. Biilmann u. A. Wöhlk.

Zahn, O., zur Kenntniss der o-Amidosalicylsäure 61, 532.

Zinke, Th., über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- u. Chlorderivate von Phenolen 61, 561.

Sachregister.

Acolsäure (O. Hesse) **62**, 343.
Acroleïn C_3H_4O.
Acrylsäure $C_3H_4O_2$.
Adenin s. Purinbasen.
Aethylen C_2H_4.
Aethylenmilchsäure $C_3H_6O_3$.
Aldazine, zur Reduction der aromatischen A. (Synthese der Benzylhydrazine) (Th. Curtius) **62**, 83.
Aldehyde, über die Einwirkung von A.n auf Phenylessigsäure u. Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben u. Stilbenderivaten (R. von Walther u. A. Wetzlich) **61**, 169; Condensation des α-Methylketols mit A. n (R. von Walther u. J. Clemen) **61**, 254.
Alectorsäure (O. Hesse) **62**, 437.
Alkaloïde, Ueberführung von China-A.n in Derivate des γ-Phenylchinolins (W. Koenigs) **61**, 1.
Alkohol, über den fünfatomigen A. aus Methyldiallylcarbinol (St. Maksimowitsch) **62**, 295; Essigsäureester dess. 299.
Allylalkohol C_3H_6O.
Allyläthyläther $C_5H_{10}O$.
Allyldimethylcarbinol $C_6H_{12}O$.
Allylmalonsäure $C_6H_8O_4$.
Aluminium, A. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 408.
o-Amidosalicylsäure $C_7H_7O_3N$.
Amidosäuren, über den Einfluss der Radicale auf die Säurenatur der α-A. (E. Erlenmeyer jun.) **62**, 158.
Amine, über die Einw. von Cyan auf aromatische A. (W. Meves) **61**, 449.
Analoge Bindung, über die Analogie von O, N u. C in a. B. (E. Erlenmeyer jun.) **62**, 145.
Anilin C_6H_7N.
Anisaldehyd s. Aldehyde.
Anisidin C_7H_9ON.
Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
Antimon, A. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 419.
Apochinen $C_{19}H_{19}O_2N$.
Apocinchen $C_{19}H_{19}ON$.
Arrylthiosulfonsäure, über Diazosalze der A. u. Arrylsulfinsäure (F. Troeger u. E. Ewers) **62**, 369.
Arsen, A. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 419.
Aspicilin (O. Hesse) **62**, 469.
Azide s. Hydrazide.

Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.
Benzalbenzylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2$.
Benzaldazin $C_{14}H_{12}N_2$.
Benzaldehyd s. Aldehyde.
Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$.
Benzilmonoxime, Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf B. (G. Ponzio) **62**, 543.
Benzolkern, über eine Gesetzmässigkeit bei der Abspaltung von Halogen aus dem B. (A. Klages u. C. Liecke) **61**, 207.
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
Benzylcyanid C_8H_7N.
Benzylhydrazin $C_7H_{10}N_2$.
α-Benzylzimmtsäure s. Hydrozimmtsäure.
Berichtigungen **61**, 576; **62**, 577; B. Naphtopikrinsäure betreffend (V. Merz) **60**, 113; B. (A. Michael) **61**, 448.
Biazolreihe, Untersuchungen in der B. II (M. Busch) **61**, 330.
Bilirubin, das Verhalten des B.s zu Jod (W. Thudichum) **61**, 568; Eigenschaften und Oxydation des B.s 571.
Biologische Chemie, einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biol. Ch. (J. L. W. Thudichum) **61**, 568.
Bisdiazodiphenylchlorid $C_{12}H_8N_4Cl_2$.
Bisdiazoditolylchlorid $C_{14}H_{12}N_4Cl_2$.
Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$.
Brenzcatechinessigsäure $C_8H_8O_4$.
Brillantechtroth G, zur Kenntniss des B. (E. Kohner) **61**, 228.
Bunsen, Gedächtnissrede gehalten bei der akademischen Trauerfeier

für R. W. B. am 11. Nov. 1899 in der Aula der Universität Heidelberg (Th. Curtius) **61**, 381.

Calciumcarbid, zur Analyse des C.s (H. Erdmann u. M. von Unruh) **61**, 233.
Carvenon, Bemerkung, die Isomerisation des Dihydrocarvons in C. betreffend (J. Kondakow u. E. Lutschinin) **61**, 63.
Cer, C. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 415.
Chinaalkaloïde s. Alkaloïde.
Chinolin C_9H_7N.
Chinolinphenetol $C_{17}H_{15}ON$.
Chinolinphenetoldicarbonsäure $C_{19}H_{15}O_5N$.
Chinolinphenol $C_{15}H_{11}ON$.
Chinolone s. Pyridone.
Chlorophyll, Schlussbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Ch. (L. Marchlewski) **61**, 47; zur Chemie des Ch.s: über Phyllorubin (L. Marchlewski) **61**, 289; zur Kenntniss des Ch.s (L. Marchlewski und C. A. Schunck) **62**, 247.
Chrom, Ch. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 409.
Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$.
Claus, Adolf, Nekrolog (G. N. Vis) **62**, 127; Nachschrift (E. von Meyer) 134.
Coffeïn u. Hydroxycoffeïn s. Purinbasen.
Configuration, die C. der fetten gesättigten Verbindungen (P. Petrenko-Kritschenko) **61**, 431; über C. u. Systematik der aliphatischen Verbindungen (F. Krafft) **62**, 75; zur Frage über die C. der fetten Verbindungen (P. Petrenko-Kritschenko) **62**, 315.
Cumarin $C_9H_6O_2$.
Cuminol s. Aldehyde.
Cuspidatsäure (O. Hesse) **62**, 440.
Cyan, über die Einw. von C. auf aromatische Amine (W. Meves) **61**, 449.

Dampfdichtebestimmung, zur D. unter vermindertem Druck (C. Schall) **62**, 536.
1,6-Diaminohexan $C_6H_{16}N_2$.
1,8-Diaminooctan $C_8H_{20}N_2$.
1,3-Diaminopropan $C_3H_{10}N_2$.
Dianisidin $C_{14}H_{16}O_2N_2$.
Diazoanisolchlorid $C_7H_7ON_2Cl$.
Diazo-azobenzolchlorid $C_{12}H_9N_4Cl$.
Diazobenzolchlorid $C_6H_5N_2Cl$.
Diazonaphtalinchlorid $C_{10}H_7N_2Cl$.
Diazophenetolchlorid $C_8H_9ON_2Cl$.
Diazopseudocumolchlorid $C_9H_{11}N_2Cl$.
Diazosalze, über arrylthiosulfonsaure u. arrylsulfinsaure D. (J. Troeger u. E. Ewers) **62**, 369.
Diazotoluolchlorid $C_7H_7N_2Cl$.
Diazoxylolchlorid $C_8H_9N_2Cl$.
Dibenzylhydrazin $C_{14}H_{16}N_2$.
Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N$.
Didym, D. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 416.
Diglycerylharnstoff $C_9H_{16}O_3N_2$.
Diisopropenyl C_6H_{10}.
Dissociation, Bemerkungen zu Vaubel's Betrachtungen über Neutralisationswärme u. elektrolytische D. (A. Thiel) **61**, 141.
Dithiobiazolondisulfide, über die Einwirkung von Jodmethyl auf D.; Spaltung der Thiobiazolone (E. Lingenbrink) **61**, 330.
Dithiokohlensäureester, über Hydrazone der D. (M. Busch u. E. Lingenbrink) **61**, 336.
Dixenylamin $C_{24}H_{19}N$.
Doppelbindung, über die Reaction von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine D. enthalten (W. Ipatiew) **61**, 114.

Eisen, E. und Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 410.
Elaïdinsäure $C_{18}H_{34}O_2$.
Elektrolyse s. Dissociation.
Elemente, etymologische Untersuchungen über diejenigen Namen der chemischen E., welche ihren internationalen und nationalen Sigeln zu Grunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen (P. Diergart) **61**, 497.
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$.
Erythrinsäure (O. Hesse) **62**, 471.
Essigsäure, zur Kenntniss der Brenzcatechin-E. (H. Ludewig) **61**, 345.
Essigsäureanhydrid, Darstellung von Anhydriden durch Einw. von E.

auf einige Fettsäuren (A. Albitzky) **61**, 98.
Etymologische Untersuchungen s. Elemente.

Fenchen $C_{10}H_{16}$.
Fenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$.
Fenchylbromid $C_{10}H_{17}Br$.
Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$.
Flechten, Beitrag zur Kenntniss der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandtheile (O. Hesse). 4. Mitth. **62**, 321; 5. Mitth. 430; Nachschrift 477.
Friedel-Crafts'sche Reaction, zur Kenntniss der F.-C.'schen R. (H. Kronberg) **61**, 494.
Function von Atomgruppen s. Analoge Bindung.
Furfurol s. Aldehyde.

Geruchsstoffe, über das Verhalten der G. gegen flüssige Luft (H. Erdmann) **61**, 225.
Glutarsäure $C_5H_8O_4$.
Glycerinsäure $C_3H_6O_4$.
Glyceryltriäthylurethan $C_{12}H_{23}O_6N_3$.
Guanidin CH_5N_3.
Guanin s. Purinbasen.

Halogenabspaltung s. Benzolkern.
Haloïdoxysäuren, über die H. (P. Melikoff) **61**, 554.
Hexamethylendiamin s. 1,3-Diaminohexan.
Hexamethylendiäthylurethan $C_{12}H_{24}O_4N_2$.
Homapocinchen $C_{17}H_{15}ON$.
Homapocinchensäure $C_{16}H_{11}O_3N$.
Hydracrylsäure $C_3H_6O_3$.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius). 17. Abhandl.: Synthese des 1,3-Diaminopropans u. 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure resp. Korksäure (Th. Curtius u. H. Clemm) **62**, 189. — 18. Abhandl.: Synthese des 1,8-Diaminooctans aus dem Azid der Sebacinsäure (W. Steller) **62**, 212. — 19. Abhandl.: Synthese des 1-,2-,3-Triaminopropans aus Tricarballylsäure (Th. Curtius u. A. Hesse) **62**, 232.
Hydrindon C_9H_8O.
Hydrobenzoin $C_{14}H_{14}O_2$.
Hydronaphtochinon $C_{10}H_8O_2$.
Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$.

Isofenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$.

Japanwachs, über das J. (A. C. Geitel u. G. van der Want) **61**, 151.
Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbindungen, über J., die sich von Jod. u. Chlorjodmesitylen ableiten (C. Willgerodt u. H. Roggatz, **61**, 423.

Korksäure $C_8H_{14}O_4$.
Krystallwassertheorie, zu meiner K. (Th. Salzer) **61**, 157.

Lanthan, L. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 413.
Lichesterinsäure, α-L. (O. Hesse) **62**, 347; β-L. 355; γ-L. 356; Para-L. 357; Di-L. 359.
Lichestron und Lichestronsäure (O. Hesse) **62**, 353.
Luft, über das Verhalten der Geruchsstoffe gegen flüssige L. (H. Erdmann) **61**, 225.

Mandarinenöl, über das Vorkommen von Methylanthranilsäuremethylester im M. (H. Walbaum) **62**, 135.
Mangan, M. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 417.
Mentholreihe, zur Frage der Isomerisation in der M. (J. Kondakow u. E. Lutschinin). 3. Abhandl. **62**, 1.
Mesitylen C_9H_{12}.
Methylcyclohexanol $C_7H_{14}O$.
Methylcyclohexanon $C_7H_{12}O$.
Methyldiallylcarbinol $C_8H_{14}O$.
α-Methylketol C_9H_9N.

Namen der chemischen Elemente s. Elemente.
β-Naphtol, Bestimmung von β-N. (J. Messinger) **61**, 247.
Naphtylamin $C_{10}H_9N$.
Neutralisationswärme, Bemerkungen zu Vaubel's Betrachtungen über N. und elektrolytische Dissociation (A. Thiel) **61**, 141.
Nickel, N. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) **61**, 418.
Nitrobenzaldehyd s. Aldehyde.
Nitrosate, über N. (W. Ipatiew) **61**, 129; N. von Aethylenkohlenwasserstoffen 133.
Nitrosylchlorid, über die Reaction

von N. mit organ. Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten (W. Ipatiew) 61, 114.

Octomethylendiamin s. 1,8-Diaminooctan.
Octomethylenglycol $C_8H_{18}O_2$.
Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$.
o-Oxybenzaldehyd s. Aldehyde.
Oxybuttersäure $C_4H_8O_3$.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.
Phenetidin $C_8H_{11}ON$.
Phenol, Bestimmung von Ph. (J. Messinger) 61, 245.
Phenole, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- und Chlorderivate von Ph. (Th. Zincke) 561.
γ-Phenylchinolin $C_{15}H_{11}N$.
Phenylendiamin $C_6H_8N_2$.
Phenyldithiobiazolondisulfid $C_{16}H_{10}N_4S_6$.
Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$.
Phenylhydrazocarbo- u. dicarbodiimine (Anilguanidine u. Biguanide), über Ph., sowie über das Spaltungsprodukt der Wessel'schen Dicarbobase (C. Schall) 61, 440.
Phenylhydrazoncarbo-di-p-tolylamin $C_{21}H_{22}N_4$.
Phenylthiobiazolonmethylsulfid $C_9H_8ON_2S_2$.
Phyllorubin, über Ph. (L. Marchlewski) 61, 289.
Piperonal s. Aldehyde.
Plicatsäure (O. Hesse) 62, 435.
Poly-Haloidverbindungen, über das anormale Verhalten der P. zu alkoholischer Kalilauge (J. Kondakow) 2. Abh. 62, 166.
Pomeranzenschalenöl, über süses P. (K. Stephan) 62, 523.
Propionaldehyd C_3H_6O.
Propionsäure $C_3H_6O_2$.
Purinbasen, Beiträge zur Kenntniss der P. (A. Jolles) 62, 61; Verhalten der Spaltungsprodukte der P. bei den einzelnen Bestimmungen 65.
Pyridone, zur Constitution der P. Chinolone u. ähnlicher Basen (H. Decker) 62, 266.

Resorcin $C_6H_6O_2$.
Ricinoleïnsäure $C_{18}H_{34}O_3$.
Rübe, der Farbstoff der rothen R. u. sein Absorptionsspectrum (J. Formánek) 62, 310.

Salicylaldehyd s. Aldehyde.
Salicylsäure $C_7H_6O_3$. S. a. o-Amidosalicylsäure u. Salol.
Salol $C_{13}H_{10}O_3$.
Schmelzpunktregelmässigkeiten, über Sch. (Th Salzer) 61, 165.
Schwefelsäure, über das Verhältniss zwischen Reactionsvermögen u. Concentration der Sch. (W. Vaubel) 62, 141.
Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$.
Squamatsäure (O. Hesse) 62, 450.
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.
Stereochemisches s. Configuration.
Stickstoffwasserstoff, neue Untersuchungen über den St. N_3H (Th. Curtius u. A. Darapsky) 61, 408; Verhalten des St. zu Metallen 408; über die Fällung der Azide aus conc. wässserigen Lösungen mit Alkohol u. Aether 417; Bildung von Ammoniak aus St. bei der Einw. von Metallen 420; Versuche, St. verschiedener Concentration durch Zink zu reduciren 421.
Stilben $C_{14}H_{12}$.
Systematik s. Configuration.

Terpenreihe, zur Synthese in der T. (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) 61, 477.
Tetrahydrotoluol C_7H_{12}.
Tetramethyläthylendichlorid $C_6H_{12}Cl_2$.
Thamnolsäure u. Thamnolinsäure (O. Hesse) 62, 442.
Theophyllin s. Purinbasen.
Thiobiazolone, Spaltung der Th. (E. Lingenbrink) 61, 330.
Thiocarbanilide, Einwirkung von Chloressigsäure u. Chloraceton auf Th. u. Thiosemicarbazide (R. von Walther u. A. Stenz) Vorl. Mitth. 61, 575.
Thorium, Th. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) 61, 412.
Thymol, Bestimmung von Th. (J. Messinger) 61, 247.
Toluidin C_7H_9N.
Toluidoessigsäure $C_9H_{11}O_2N$.
Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}O_2N$.
Toluol C_7H_8.
Toluylendiamin $C_7H_{10}N_2$.
p-Tolylthiobiazolonmethylsulfid $C_{10}H_{10}ON_2S_2$.
1,2,3-Triaminopropan $C_3H_{11}N_3$.
Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$.

Trimethylen C_3H_6.
Trimethylendiamin s. 1,3-Diaminopropan.
Trimethylendiäthylurethan $C_9H_{18}O_4N_2$.

Uncinatsäure (O. Hesse) 62, 449.
Uran, U. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) 61, 416.
Usnarsäure (O. Hesse) 62, 432.
Usnetol (O. Hesse) 62, 461.
Usninsäuren, über die U. (O. Hesse) 62, 321.

Vulpinsäure. Flechten, welche als charakteristischen Bestandtheil V. oder damit verwandte Körper enthalten (O. Hesse) 62, 332.

Xanthin, Hypoxanthin, Heteroxanthin u. p-Xanthin s. Purinbasen.

Yttrium, Y. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) 61, 413.

Zimmtsäure $C_9H_8O_2$.
Zimmtsäurenitril C_9H_7N.
Zirkon, Z. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. A. Darapsky) 61, 412.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_5N_3 Guanidin, über G. (W. Meves) 61, 460.

C_2-Gruppe.

C_2H_4 Aethylen, Einw. von NOCl auf gem-Dimethyläthyl-Ae. (W. Ipatiew) 61, 118; auf gem-Diäthylmethyl-Ae. 119; auf gem-Methyläthylmethyl-Ae. 121; auf Methylpropyl-Ae. 122; auf Isopropyl-Ae. 123; Nitrosate von Ae.-Kohlenwasserstoffen 133.

C_3-Gruppe.

C_3H_6 Trimethylen, über die Einw. des Broms auf Dimethyl-1,1-T. (G. Gustavson) 62, 270; über die Einw. des Broms auf T. unter verschiedenen Bedingungen 273.

— 3 II —

C_3H_4O Acroleïn, Darstellung (A. Wöhlk) 61, 200; Ueberführung in Acrylsäure 203, 205.

$C_3H_4O_2$ Acrylsäure, Nitril der Furfur-p-Chlorphenyl-A. (R. v. Walther u. A. Wetzlich) 61, 190; über die Darstellungsmethoden der A. (E. Billmann u. A. Wöhlk) 61, 199; A. aus Glycerin (A. Wöhlk) 200; aus Acroleïn 203, 205; aus Glycerinsäure 209; aus Allylalkohol (E Biilmann) 215; über die wasserfreie A. (E. Biilmann) 61, 491; über β-Methyläthyl-A. (A. Pocrowsky) 62, 303.

C_3H_6O Propionaldehyd, Ueberführung von Acroleïn in β-Chlor-P. (A. Wöhlk) 61, 205.

Allylalkohol, Darstellung der Acrylsäure aus A. (E. Biilmann) 61, 215.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, Darstellung der β-Chlor-Pr. u. Ueberführung in Acrylsäure (A. Wöhlk) **61**, 205; Darstellung der β-Jod-P. u. Ueberführung in Acrylsäure 209; Darstell. der αβ-Dibrom-P. u. Ueberführung in Acrylsäure (E. Biilmann) 220.

$C_3H_6O_3$ Hydracrylsäure, Chlor-H. (P. Melikoff) **61**, 554; Aethyläther der Chlor-H. 555; über β-Methyläthyl-Aethylenmilchsäure (A. Pocrowsky) **62**, 301; über die Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure (S. Talanzeff) **62**, 306.

$C_3H_8O_4$ Glycerinsäure, Ueberführung in Acrylsäure (A. Wöhlk) **61**, 209.

$C_3H_{10}N_2$ 1,3-Diaminopropan, Synthese des 1,3-D.s aus Glutarsäure (Th. Curtius u. H. Clemm) **62**, 189; Dibenzoyl-D. 198.

$C_3H_{11}N_3$ 1,2,3-Triaminopropan, Synthese des 1,2,3-T.s aus Tricarballylsäure (Th. Curtius u. A. Hesse) **62**, 232, 241, 243; Salze 244; Benzoyl-Derivat 245.

C_4-Gruppe.

$C_4H_8O_3$ Oxybuttersäure, Brom-O. (P. Melikoff) **61**, 556.

C_5-Gruppe.

$C_5H_4N_4$ Purin, Beiträge zur Kenntniss der P.-Basen (A. Jolles) **62**, 61.

$C_5H_8O_4$ Glutarsäure, Synthese des 1,3-Diaminopropans aus Gl. (Th. Curtius u. H. Clemm) **62**, 189; Dihydrazid der Gl. 194; Dihydrazid der Dibenzal-Gl. 195; Diazid der Gl. 196; Ueberführung des letzteren in Trimethylendiäthylurethan 197.

$C_5H_{10}O$ Allyläthyläther, Einw. von NOCl auf gem-bisubstituirte A. (W. Ipatiew) **61**, 124.

C_6-Gruppe.

C_6H_{10} Diisopropenyl aus Pinakon (J. Kondakow) **62**, 172.
Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus Allyldimethylcarbinol (E. Ljubarsky) **62**, 567.

— 6 II —

$C_6H_6O_2$ Resorcin, zur Darstellung des R.-monomethyläthers (V. Merz u. H. Strasser) **61**, 109.

C_6H_7N Anilin, Versuche mit Cyan-A. (W. Meyes) **61**, 452; Einw. von Acetylchlorid auf Cyan-A. 453; Einw. von Benzoylchlorid auf Cyan-A. 455; Einw. von o-Ameisensäureäther auf Cyan-A. 459; Cyan-A. aus A. u. Rubeanwasserstoff 459.

$C_6H_8O_4$ Allylmalonsäure, Einw. von NOCl auf gem-bisubstituirte Ester der A. (W. Ipatiew) **61**, 125.

$C_6H_9O_6$ Tricarballylsäure, Synthese des 1,2,3-Triaminopropans aus T. (Th. Curtius u. A. Hesse) **62**, 232; Hydrazid der T. 235; salzsaures u. pikrinsaures Salz des Hydrazids 236; Hydrazin der Benzal-T. 238; Azid der T. 239; Ueberführung des letzteren in Glyceryltriäthylurethan, sowie in Diglyceryl-harnstoff 240.

$C_6H_8N_2$ Phenylendiamin, Einw. von Cyan auf Ph.e (W. Meyes) **61**, 473.

$C_6H_{12}O$ Allyldimethylcarbinol, Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus A. (E. Ljubarsky) **62**, 567.

$C_6H_{12}Cl_2$ Tetramethyläthylendichlorid, Verhalten zu alkoholischer Kalilauge (J. Kondakow) **62**, 166.

$C_6H_{16}N_2$ 1,6-Diaminohexan, Synthese des 1,6-D.s aus Korksäure (Th. Curtius u. H. Clemm) **62**, 189, 205; Salze des D.s 208 ff.; Diacetyl- u. Dibenzoyl-Derivat 210.

— 6 III —

$C_6H_5N_2Cl$ Diazobenzolchlorid, Einwirk. von thiosulfonsauren Salzen auf D. (J. Troeger u. E. Ewers) **62**, 385; auf p-, m- u. o-Chlor-D. 403; auf p- u. m-Brom-D. 408; auf p-, m- u. o-Nitro-D. 412.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, Methyldiacetylazimido-T. (J. Pinnow) **62**, 519.

C_7H_{12} Tetrahydrotoluol, über T. (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) **61**, 485.

— 7 II —

$C_7H_6O_3$ Salicylsäure, Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius u. L. Grünhut: Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der S. (J. Messinger) **61**, 237.

C_7H_9N Toluidin, Einw. von Cyan auf o- u. p-T. (W. Meves) **61**, 462; Einw. von Acetylchlorid auf Cyan-o- u. p-T. 462; über zwei Dinitromethyl-p-T.e (J. Pinnow) **62**, 505; (2)Amido-(5)nitro(4)methyl-T. 508; γ-Dimethyl-p-T. u. Methyldiamidokresol 512; γ-Nitroamidomethyl-T. 516; Chlorhydrat des γ-Diamidomethyl-T.s 517; Diacetylderivat 517.

$C_7H_{10}N_2$ Benzylhydrazin, Darstell. (Th. Curtius) **62**, 94; Derivate 96; über 4-Methyl-B. 108; salzsaures 2,4-Dimethyl-B. 120; 2,4,5-Trimethyl-B. 124.

Toluylendiamin, Nitromethyl-T. u. salpetrige Säure (J. Pinnow) **62**, 510; Diacetylmethyl-α-m-T. 514.

$C_7H_{12}O$ Methylcyclohexanon, über M. (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) **61**, 481.

$C_7H_{14}O$ Methylcyclohexanol, über M. (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) **61**, 482; Bromid 484.

— 7 III —

$C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, Vorkommen des Methylesters der Methyl-A. im Mandarinenöl (H. Walbaum) **62**, 135; Nitroso-, Acetyl- u. Benzoyl-Methyl-A. 139.

$C_7H_7O_3N$ o-Amidosalicylsäure, zur Kenntniss der o-A. (O. Zahn) **61**, 532; Diazotirung der o-A. 533; Formyl-o-A. 535; Einw. v. Monochloressigsäure auf o-A. 535; Aethenyl-o-A. 538; o-Carboxäthyl-A. 539; Benzosulfon-o-A. 540; Uramido-, Allylthioharnstoff- u. Phenylthioharnstoff-Derivat 541; Benzyliden- u. o-Oxybenzyliden-o-A. 543.

$C_7H_7N_2Cl$ Diazotoluolchlorid, Einwirk. von thiosulfonsauren Salzen auf p-D. (J. Troeger u. E. Ewers) **62**, 388; auf o-D. 391.

C_7H_9ON Anisidin, Einw. von Cyan auf p-A. (W. Meves) **61**, 463; auf o-A. 465.

— 7 IV —

$C_7H_7ON_2Cl$ Diazoanisolchlorid, Einwirk. von thiosulfonsauren Salzen auf p- u. o-D. (J. Troeger u. E. Ewers) **62**, 418.

C_8-Gruppe.

C_8H_7N Benzylcyanid, über die Einw. von Aldehyden auf B. u. einige Abkömmlinge desselben zur Erzeugung von Stilben u. Stilbenderivaten (R. von Walther u. A. Wetzlich) 61, 169; p-Chlor-B. 187; Isonitroso-p-Chlor-B. 193.

$C_8H_8O_2$ Phenylessigsäure, über die Einw. von Aldehyden auf Ph. u. einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben u. Stilbenderivaten (R. von Walther u. A. Wetzlich) 61, 169; Condensationen mit Nitro-Ph. 181 ff.; mit p-Chlor-Ph. 195; zur Kenntniss der o- u. p-Chlor-Ph. (H. Mehner) 62, 554; Thioamid der o-Chlor-Ph. 555; Amid 556; Darstellung der o-Chlor-Ph. 556; Salze 558; Anilid 558; o- u. p-Toluid 559; Phenylhydrazid 559; Ester 560; Anilid der p-Chlor-Ph. 562; o- u. p-Toluid der p-Chlor-Ph. 562; Phenylhydrazid 563.

$C_8H_8O_4$ Brenzcatechinessigsäure, zur Kenntniss der B. (H. Ludewig) 61, 345; Salze 350; Ester 352; Acetyl-B. 354; Einw. von Ammoniak u. aromatischen Aminen auf B. u. ihr Lakton 354; Einw. von salpetriger Säure auf B. 362; Einw. von Salpetersäure 366; Einw. von Brom 370.

$C_8H_{14}O$ Methyldiallylcarbinol, über den fünfatomigen Alkohol aus M. (St. Maksimowitsch) 62, 295.

$C_8H_{14}O_4$ Korksäure, Synthese des 1,6-Diaminohexans aus K. (Th. Curtius u. H. Clemm) 62, 189; Dihydrazid d. K. 198; Dihydrazid der Dibenzal-K. 200; Diazid der K. 200; Amid der K. 201; Ueberführung des Azids in Hexamethylendicarbaminsäuredianilid, sowie in Hexamethylendiäthylurethan 201, 202; in Hexamethylenharnstoff 203; in sym. Dihexamethylendiäthylurethanharnstoff 203.

$C_8H_{18}O_2$ Octomethylenglycol, Darstellung aus Octomethylendiamin (W. Steller) 62, 231.

$C_8H_{20}N_2$ 1,8-Diaminooctan, Synthese des 1,8-D.s aus dem Azid der Sebacinsäure (W. Steller) 62, 212, 225; Dibenzoylderivat 228; Salze 229; Ueberführung in Octomethylenglycol 231.

— 8 III —

$C_8H_9N_2Cl$ Diazoxylolchlorid, Einwirk. von thiosulfonsauren Salzen auf m-D. (Troeger u. E. Ewers) 62, 394.

$C_8H_{11}ON$ Phenetidin, Einw. von Cyan auf p-Ph. (W. Meves) 61, 466.

— 8 IV —

$C_8H_9ON_2Cl$ Diazophenetolchlorid, Einw. von thiosulfonsauren Salzen auf p-D. (J. Troeger u. E. Ewers) 62, 422.

C_9-Gruppe.

C_9H_{12} Mesitylen, Jod-M. (C. Willgerodt u. H. Roggatz) 61, 423; Jodoso-M. u. Salze dess. 423; Jodo-M. 425; Dimesityljodiniumhydroxyd u. Salze dess. 425; Phenylmesityljodiniumhydroxyd u. Salze dess. 427; Dichloräthylmesityljodiniumverbindungen 428; Jodchlor-M. 429; Jodosoverbindungen des Jodchlor-M.s 429; Chlorjodo-M.430.

— 9 II —

$C_9H_6O_2$ Cumarin, Phenyl-C. aus o-Oxybenzaldehyd u. Phenylessigsäure (R. von Walther u. A. Wetzlich) 61, 178; p-Nitrophenyl-C. 186; p-Chlorphenyl-C. 197.

C_9H_7N Chinolin, Ueberführung von China-Alkaloïden in Derivate des γ-Phenyl-Ch.s (W. Koenigs) **61**, 1.

Zimmtsäurenitril, p-Chlorphenyl-Z. (R. von Walther u. A. Wetzlich) **61**, 189; p-Methoxy-p-Chlorphenyl-Z. 189; p-Chlorphenylmethylendioxy-Z. 190; α-Phenylmethylendioxy-Z. 190; p-Nitrophenylmethylendioxy-Z. 191; p-Chlorphenyl-o-, p- u. m-Nitro-Z. 191; p-Chlorphenylisopropyl-Z. 192; p-Chlorphenyl-p-methoxymonobrom-Z. 193.

C_9H_8O Hydrindon, über die Condensation der α-Benzylzimmtsäure (α-Benzylidenhydrozimmtsäure) zu α-Benzyliden-H. (B. Schmid) **62**, 545; Darstellung u. Vergleich des Benzyliden-H.s von Kipping mit dem Condensationsprodukt aus Benzylzimmtsäure 551.

$C_9H_8O_2$ Zimmtsäure, p-Nitrophenyl-Z. (R. v. Walther u. A. Wetzlich) **61**, 181; Ester derselben 182, 183.

C_9H_9N α-Methylketol, Beiträge zur Kenntniss des α-M.s (R. von Walther u. J. Clemen) **61**, 249; Condensation des α-M.s mit Aldehyden 254; Methylen-di-α-M. 256; p-Methoxybenzyliden-di-α-M. 257; o-Oxybenzyliden-di-α-M. 258; Isopropyliden-di-α-M. 258; p-Nitrobenzyliden-di-α-M. 259; Acetessigester-di-α-M. 261; Anilidokohlensäurederivat des α-M. 262; Oxydationsversuche 263; Nitrirungsversuche 266; Mononitro-α-M. 268; Dinitro-α-M. 275; Reduktionsversuche 278; Acetylamido-α-M. 287; α-M.-Phenylthioharnstoff u. α-M.-Phenylharnstoff 288.

$C_9H_{10}O_2$ Hydrozimmtsäure, über die Condensation der α-Benzyliden-H. (α-Benzylzimmtsäure) zu α-Benzylidenhydrindon (B. Schmid) **62**, 545; Darstellung der α-Benzyliden-H. 545; Condensationsprodukt 546; Oxim 547; Hydrazon 548; Darstellung der α-Benzyl-H. 550.

— 9 III —

$C_9H_{11}O_2N$ Toluidoessigsäure, über p-T. (F. Steppes) **62**, 481; über o-T. 490.

$C_9H_{11}N_2Cl$ Diazopseudocumol, Einwirk. von thiosulfonsauren Salzen auf D. (J. Troeger u. E. Ewers) **62**, 395.

$C_9H_{16}O_2N_6$ Diglycerylharnstoff (Th. Curtius u. A. Hesse) **62**, 240.

$C_9H_{18}O_4N_2$ Trimethylendiäthylurethan aus Glutarazid (Th. Curtius u. H. Clemm) **62**, 197; Ueberführung in Trimethylendiamin 198.

— 9 IV —

$C_9H_9ON_2S_2$ Phenylthiobiazolonmethylsulfid, Darstell. (E. Lingenbrink) **61**, 332; Ueberführung in den Phenyldithiocarbazinsäureäthylester 333.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Fenchen, Darstellung u. Eigenschaften (J. Bertram u. J. Helle) **61**, 298; F. aus Wallach's Fenchylchlorid (J. Kondakow u. E. Lutschinin) **62**, 9; Chlorwasserstoff-F. 15; F. aus Fenchylbromid 20; Bromwasserstoff-F. 21; F. aus dem Bromwasserstoff-F. 22.

— 10 II —

$C_{10}H_8O_2$ α-Hydronaphtochinon, o-Monocarbonsäure des α-H.s (F. Russig) **62**, 33; Acetylirung der Säure 36; Esterificirung 37; Ersatz der Carboxylgruppe durch Chlor 41; „Ruficon-

densation" der Säure 44. — Alkyl-α-H.e 50; α-H.-o-Dicarbonsäure 54.

β-Hydronaphtochinon, o-Monocarbonsäure des β-H. 657; Acetylirung dieser Säure 58; Dicarbonsäure 60.

$C_{10}H_9N$ Naphtylamin, Einw. von Cyan auf β-N. (W. Meves) 61, 468.

$C_{10}H_{17}Cl$ Fenchylchlorid, Darstellung (J. Kondakow u. E. Lutschinin) 62, 5; Fenchen aus F. 9.

$C_{10}H_{17}Br$ Fenchylbromid, Darst. (J. Kondakow u. E. Lutschinin) 62, 18.

$C_{10}H_{18}O$ Fenchylalkohol, Darstellung u. Derivate (J. Bertram u. J. Helle) 61, 294; Ester des F.s 296.

Isofenchylalkohol, Darstellung u. Derivate (J. Bertram u. Helle) 61, 300.

$C_{10}H_{18}O_4$ Sebacinsäure, Synthese des 1,8-Diaminooctans aus dem Azid der S. (W. Steller) 62, 212; Dihydrazid der S. 216; Dihydrazid der Dibenzal-S. 218; Dihydrazid der Tetrabenzoyl-S. 219; sym.-secund. S.-Hydrazin 219; Diazid der S. 220; Ueberführung des Diazids in Octomethylendicarbaminsäuredianilid 221; in Octomethylenharnstoff 222; in sym.-Dioctomethylendiäthylurethanharnstoff 222; in Octomethylendiäthylurethan 223; in Octomethylendimethylurethan 224.

— 10 III —

$C_{10}H_7N_2Cl$ Diazonaphtalinchlorid, Einwirkung von thiosulfonsauren Salzen auf α-D. (J. Troeger u. E. Ewers) 62, 398; auf β-D. 400.

$C_{10}H_{13}O_2N$ Toluidopropionsäure, über α-p-T. (F. Steppes) 62, 495; über α-o-T. 498.

— 10 IV —

$C_{10}H_{10}ON_2S_2$ p-Tolylthiobiazolonmethylsulfid, Darstellung und Ueberführung in p-Tolylcarbazinsäuremethylester-α-carbonsäureäthylester (E. Lingenbrink) 61, 334.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, Umwandlung des B.s in diamidirtes Dixenylamin (V. Merz u. H. Strasser) 61, 103; Einw. von Tetramethyldiamidobenzophenon auf α-Dinaphtyl-B. 107; Einw. von Cyan auf B. (W. Meves) 61, 469.

— 12 III —

$C_{12}H_8N_4Cl_2$ Bisdiazodiphenylchlorid, Einwirk. von thiosulfonsauren Salzen auf B. (J. Troeger u. E. Ewers) 62, 373; Einw. von sulfinsauren Salzen auf B. 379.

$C_{12}H_9N_4Cl$ Diazo-azobenzolchlorid, Einwirk. von thiosulfonsauren Salzen auf p-D. (J. Troeger u. E. Ewers) 62, 425.

$C_{12}H_{23}O_6N_3$ Glyceryltriäthylurethan (Th. Curtius u. A. Hesse) 62, 240; Ueberführung des G.s in Triaminopropan 241.

$C_{12}H_{24}O_4N_2$ Hexamethylendiäthylurethan aus Korksäurediazid (Th. Curtius u. H. Clemen) 62, 202; Ueberführung in Diaminohexan 205.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, über die Einw. von Tetramethyldiamido-B. auf α-Dinaphtylbenzidin (V. Merz u. H. Strasser) 61, 107.

$C_{13}H_{10}O_3$ Salol, zur Kenntniss des S.s (G. Cohn) **61**, 544; Condensation des S.s mit Chloressigsäure 544; Verhalten des S.s gegen conc. Schwefelsäure 545; gegen Basen 547; gegen Phenole 549.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{12}$ Stilben, über die Einw. von Aldehyden auf Phenylessigsäure u. Benzylcyanid u. einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von St. u. St.-Derivaten (R. von Walther u. A. Wetzlich) **61**, 169; Dibromid 172; p-Methoxyl-St. 175; Dibromid des letzteren 176; p-Isopropyl-St. 177; Dibromid des letzteren 178; p-Methoxy-p-Nitro-St. 184; Isopropyl-p-Nitro-St. 185; p-Chlor-St. 196; p-Methoxy-p-Chlor-St. 197; Dibromid des letzteren 197; p-Methoxymonobrom-St. 198.

— 14 II —

$C_{14}H_{12}N_2$ Benzaldazin, Reduktion von B. mit Natriumamalgam (Th. Curtius) **62**, 90; Reduktion von B. in saurer Lösung 99. — Ueber 4-Methyl-B., Reduktion in saurer Lösung 100; in alkalischer Lösung 103. — Ueber 2,4-Dimethyl-B. 112; Reduktion in saurer Lösung 112; in alkalischer Lösung 116. — Ueber 2,4,5-Trimethyl-B.

$C_{14}H_{14}O_2$ Hydrobenzoin, Dinitrat aus S.. "bromid u. Silbernitrat (R. von Walther u. A. Wetzlich) **61**, 173.

$C_{14}H_{14}N_2$ Benzalbenzylhydrazon (Th. Curtius) **62**, 90; 4-Methylderivat 103, 109; 2,4-Dimethylderivat 116; 2,4,5-Trimethylderivat 121.

$C_{14}H_{15}N$ Dibenzylamin, 4-Methyl-D. u. Salze desselben (Th. Curtius) **62**, 100; 2,4-D. 113.

$C_{14}H_{16}N$ sym. Dibenzylhydrazin, Darstellung (Th. Curtius) **62**, 92; Diacetyl-, Dibenzoyl- u. Dinitrosoderivat 93; sym. 4-Methyl-D. 105; sym. 2,4 Dimethyl-D. 118; sym. 2,4,5-Trimethyl-D. 123.

— 14 III —

$C_{14}H_{12}N_4Cl_2$ Bisdiazoditolylchlorid, Einwirkung von thiosulfonsauren Salzen auf B. (J. Troeger u. E. Ewers) **62**, 376; Einw. von sulfinsauren Salzen auf B. 381.

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Dianisidin, Einw. von Cyan auf D. (W. Meves) **61**, 473.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{11}N$ γ-Phenylchinolin, Ueberführung von China-Alkaloïden in Derivate des γ-Ph.s (W. Koenigs) **61**, 1.

— 15 III —

$C_{15}H_{11}ON$ Chinolinphenol (W. Koenigs) **61**, 39.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{32}O_2$ Palmitinsäure, Anhydrid der P. (A. Albitzky) **61**, 98.

— 16 III —

$C_{16}H_{10}N_4S_6$ Phenyldithiobiazolondisulfid, Einw. von Jodmethyl auf Ph., Bildung von Phenylthiobiazolonmethylsulfid (E. Lingenbrink) **61**, 331.

$C_{16}H_{11}O_3N$ Homapocinchensäure (W. Koenigs) **61**, 38; Aethyl-H. 36.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{15}ON$ Homapocinchen, Oxydation des Aethyl-H. (W. Koenigs) **61**, 33; Keto-Aethyl-H. 35; Aethylhomapocinchensäure 36. Chinolinphenetol (W. Koenigs) **61**, 39.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{34}O_2$ Oelsäure, Ueberführung in Chloroxystearinsäure (A. Albitzky) **61**, 68; Ueberführung der Elaïdinsäure in Oe. 80; Anhydrid der Oe. 99.

Elaïdinsäure, Ueberführung in Chloroxystearinsäure (A. Albitzky) **61**, 68; in Oelsäure 80; über das Anhydrid der E. (M. Emaljanoff u. A. Albitzky) 101.

$C_{18}H_{34}O_3$ Ricinoleïnsäure, über die Einw. von HBr auf R. und ihre Acetylvorb. (A. Kasansky) **61**, 363.

$C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure, Darstellung von Chloroxy-St. aus Oelsäure, Elaïdinsäure u. Isoölsäure (A. Albitzky) **61**, 68; Einwirkung von KOH auf Chloroxy-St. 70; isomere Dioxy-St.n 71; Einw. von Silberoxyd auf Chloroxy-St. 83; Darstellung u. Untersuchung der Monoacetyl-Dioxy-St. 85; Einw. von Aetzbaryt auf Chloroxy-St. 88; über Chlor-St. 94; Anhydrid der St. 99.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{20}N_2$ Cinchen, Dihydro-C. (W. Koenigs) **61**, 44.

— 19 III —

$C_{19}H_{15}O_5N$ Chinolinphenetoldicarbonsäure (W. Koenigs) **61**, 29.

$C_{19}H_{19}ON$ Apocinchen, Darstellung (W. Koenigs) **61**, 15; Nitro- u. Amido-A. 17; Tetrahydro-A. 21; Oxydationsprodukte des A.s 23; Ketoäthyl-A. 25; Lakton der Aethylapocinchenoxysäure 27; Ueberführung des letzteren in Hom-A .33; Ueberführung von Bz.-3-Amidoapocinchen in A. 43.

$C_{19}H_{19}O_2N$ Apochinen, Darstell. (W. Koenigs) **61**, 41; Bz-3-Amido-A. 42; Bz-3-Amido-Aethyl-A. 43; Ueberführung des Bz-3-Amido-A. in Apocinchen 43.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{22}N_4$ Phenylhydrazoncarbodi-p-tolylamin (Anildi-p-tolylguanidin) (C. Schall) **61**, 445; acetylirte Base 446; Dicarbobase 446.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{42}O_2$ Brassidinsäure, Ueberführung in Chloroxybehensäure (A. Albitzky) **61**, 68.

Erucasäure, Ueberführung in Chloroxybehensäure (A. Albitzky) **61**, 68; Anhydrid der E. 100.

$C_{22}H_{44}O_2$ Behensäure, Darstellung von Chloroxy-B. aus Erucasäure, Brassidinsäure u. Isoerucasäure (A. Albitzky) **61**, 68; Einwirk. von KOH auf Chloroxy-B., isomere Dioxy-B.n 73.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{19}N$ Dixenylamin, diamidirtes D. aus Benzidin (V. Merz u. H. Strasser) **61**, 103.

UNIV. OF MICH.
FEB 7 1901

Geschlossen am 30. December 1900.

1900. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 62.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 ℳ.*